ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

96. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 354 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 25. Juli 1935.

Seite

Manne Siegbahn und **T. Magnusson,** Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. V. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1935) 1

Frank Matossi und **Hans Fesser,** Über das Reflexionsvermögen von wässerigen Lösungen im Ultrarot. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1935) 12

S. M. Mitra, Untersuchungen über die Polarisation von Streustrahlung. Teil I. Rayleigh-Strahlung. (Eingegangen am 24. Dezember 1934) 29

S. M. Mitra, Über die longitudinale Lichtstreuung in Flüssigkeiten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1934) 34

Gustav Euringer, Über den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe erhitzter Drähte im Vakuum. Mit 10 Abbildungen (Eingegangen am 1. Juni 1935) . . . 37

S. Kaya und **J. Sekiya,** Pulverfiguren des magnetisierten Nickelkristalls. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935) 53

A. Schwegler, Sekundäreffekte der kosmischen Primärstrahlung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1935) 62

Cornel Lanczos, Ein neuer Aufbau der Weltgeometrie. (Eingegangen am 27. Mai 1935) 76

D. Kreichgauer und **F. Mönch,** Ungewöhnliche Formen der Ionenwanderung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1935) 107

K. Murakawa, Funkenspektrum des Chlors (Cl II). (Eingegangen am 22. Mai 1935) 117

Witold Jacyna, Zur experimentellen Bestätigung der neuen Zustandsgleichungstheorie. (Eingegangen am 8. Juni 1935) 119

O. Zeiller, Das Durchdringungsvermögen der kosmischen Sekundärstrahlen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1935) 121

E. Wertheimer, Über den Zusammenhang zwischen den Gasgesetzen, dem Wienschen Verschiebungsgesetz und dem Strahlungsgesetz des gasförmigen Zustandes. (Eingegangen am 25. Juni 1935) 137

A. Worobjew, Über den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrische Festigkeit von Steinsalz. (Eingegangen am 31. Mai 1935) 148

E. Grossmann und **E. Hiedemann,** Berichtigung zu der Arbeit: Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen 150

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 22. August 1935

Seite

Rudolf Jaeckel, Über die Zertrümmerung des Neons durch Neutronen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1935) . . 151

P. Jordan, Zur Quantenelektrodynamik. II. Über die Theorie der Paarerzeugung. (Eingegangen am 25. Juni 1935.) 163

Harald K:son Flemberg, Das K-Spektrum von Silicium und einigen seiner Verbindungen. I. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1935) . . 167

O. Veletzkaia, Viskositätsbanden in magnetischen Spektren. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1935) 173

W. Czapska Narkiewicz, Über die Polarisation der Raman-Strahlung in p-, m- und o-Xylol. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1935) . . 177

P. Tartakowsky, Einige Bemerkungen zum Energieniveauschema der Elektronen in Kristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1935) 191

R. Schmid und **L. Gerö,** Zur Struktur der 5 B-Banden des CO-Spektrums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1935) 198

G. Hettner, R. Pohlman und **H. J. Schumacher,** Das Ultrarotspektrum und die Struktur des F_2O. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1935) 203

Z. Gyulai, Die elektrische Leitfähigkeit verformter NaCl-Kristalle und ihre kristalline Struktur. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1935) 210

A. Budó, Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die $B^3\Pi$-, $C^3\Pi$-Terme des N_2-Moleküls. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1935) 219

Franz Hlučka, Die Reflexion einiger Metalle (Cu, Zn, Ni, Ag, Hochheimsche Legierung) im Spektralbereich von 300 bis 186 mμ. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1935) 230

A. Jabłoński, Zur Theorie der Polarisation der Photolumineszenz von Farbstofflösungen. (Eingegangen am 4. Juli 1935) 236

H. Hellmann, Bemerkung zur Polarisierung von Elektronenwellen durch Streuung. (Eingegangen am 1. Juli 1935) 247

Fritz Rößler, Austausch von Schwingungs- und Translationsenergie zwischen angeregten Jodmolekülen und Edelgasen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1935) 251

E. Hiedemann und **K. H. Hoesch,** Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. II. Optische Untersuchungen an einem Glasblock. (Eingegangen am 15. Juli 1935) 268

Seite

E. Hiedemann, Eine neue Präzisionsmethode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von isotropen durchsichtigen Festkörpern. (Eingegangen am 29. Juli 1935) 273

W. Rave, Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Stark-Effekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs". Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Juli 1935) 276

Carl Ramsauer, Mitteilung. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) . . . 278

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 31. August 1935.

Horst Guido Müller, Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. I. Einkornrekristallisation an verformten Einkristallen. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1935) 279

Horst Guido Müller, Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. II. Untersuchungen an Rekristallisations-Einkristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1935) 307

Horst Guido Müller, Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. III. Versuche an Steinsalz-Preßkörpern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1935) 321

Bruno Zipprich, Über eine Doppelionisationskammer zum Nachweis von Korpuskularteilchen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1935) . . 328

Bruno Zipprich, Versuche über die Zertrümmerung von Beryllium mit schnellen Protonen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1935) 337

Johannes Gruetzmacher, Piezoelektrischer Kristall mit Ultraschallkonvergenz. (Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung, Berlin.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1935) 342

Z. Gyulai und **P. Tomka,** Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in Na Cl-Kristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1935) 350

J. Boros und **Z. Gyulai,** Elektrische Ausmessung der Erholung verfestigter Steinsalzkristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1935) . . 355

M. v. Laue, F. und **H. London,** Zur Theorie der Supraleitung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1935) 359

Eberhard Kießling, Die Formen der Anodenglimmhaut in Wasserstoff. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1935) 365

Z. A. Epstein, Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. III. Über den Ursprung und den Gültigkeitsbereich des aufgestellten Kriteriums des Supraleitvermögens. (Eingegangen am 3. Juli 1935) 386

Kurt Haspas, Das Funkenspektrum des Cers. (Eingegangen am 12. Juli 1935) 410

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 7. September 1935.

Seite

C. F. v. Weizsäcker, Zur Theorie der Kernmassen. Mit 5 Abbildungen (Eingegangen am 6. Juli 1935) 431

S. Flügge, Zum Aufbau der leichten Atomkerne. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1935) 459

W. Heisenberg, Die Struktur der leichten Atomkerne. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Juli 1935) 473

H. Schüler und **Th. Schmidt,** Über eine mit flüssiger Luft gekühlte Glimmentladungsröhre. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juli 1935) 485

W. Maurer, Lichtanregung in He durch He-Atomstoß bei 0 bis 6000 Volt. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1935) 489

Hermann Fahlenbrach, Beiträge zur künstlichen Radioaktivität (Curie-Joliot-Prozesse). II. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1935) 503

Kurt Sitte, Zur Systematik der Isotope. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von J. Mattauch. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1935) 512

W. Wessel, Diracsche Spintheorie und nichtlineare Feldgleichungen. (Eingegangen am 21. Juli 1935) 520

J. A. M. v. Liempt, Die Berechnung der Auflockerungswärme der Metalle aus Rekristallisationsdaten. (Eingegangen am 11. Juli 1935) 534

G. S. Gordadse, Über das Dreizentrenproblem. I. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1935) 542

R. Schmid und **L. Gerö,** Prädissoziation am $C^1\Sigma$-Zustand des CO. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1935) 546

Herbert Schnitger, Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Spritzentladung. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1935) 551

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 12. September 1935.

R. Mecke und **O. Vierling,** Absorptionsuntersuchungen einfacher, substituierter Kohlenwasserstoffe im nahen Ultraroten. I. Der Einfluß des Aggregatzustandes (Gas-Flüssigkeitsvergleich). (Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1935) 559

Seite

Theodor Benecke, Über die Neukonstruktion einer Wilsonschen Nebelkammer und ihre Anwendung zur Bestimmung der Ausbeuten von Positronen und Elektronen bei der Transformation von γ-Strahlung in Materie. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1935) 571

P. Görlich, Über die Charakteristik von Hochvakuumphotozellen mit Sekundärstrahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1935) . . . 588

Kurt Sitte, Über die Radioaktivität von Kalium und Rubidium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1935) 593

Werner Braunbek, Über den Stoß sehr rascher, schwerer Teilchen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1935). 600

W. Bothe, Die β-Strahlung des Poloniums. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1935) 607

G. Kemmnitz, M. Knoll und **W. Walcher,** Untersuchung der Elektronenbündelung durch konkave Glühkathodenoberflächen mit dem Elektronenmikroskop. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1935). . . . 612

U. Dehlinger, Kristallstrukturen und Elektronenkonfiguration der Übergangs- und einwertigen Metalle. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.) (Eingegangen am 25. Juli 1935) 620

G. Stabenow, Eine magnetische Elektronenlinse ohne Bilddrehung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1935). 634

Egil A. Hylleraas, Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten. 1. Teil. Allgemeine Theorie. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 56.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1935) 643

Egil A. Hylleraas, Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten. 2. Teil. Anwendung auf die Moleküle Cd H und N_2. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 57.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1935). . 661

L. Gerö, Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1935) 669

H. Castellitz, Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1935) . . . 677

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Dielektrische Verluste in elektrolytischen Sperrschichten bei extremen Feldstärken bis 10^7 Volt/cm. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1935) 686

W. Kluge, Versuche zur Klärung der spektralen lichtelektrischen Mehrfachselektivität an verschiedenen Oberflächenschichten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1935) 691

Frank Matossi, Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen". (Eingegangen am 20. Juli 1935). 698

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 18. September 1935.

Seite

W. Finkelnburg, Über die Spektren von van der Waals-Molekülen. (Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1935) 699

W. Finkelnburg, Über die Deutung der Spektren des Cadmium-van der Waals-Moleküls Cd_2. (Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1935) 714

L. M. Chatterjee, Über das anomale Verhalten eines Vibrationsgalvanometers. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1935) 720

R. Suhrmann und **H. Haiduk,** Beugungsversuche mit langsamen Elektronen an Bleiglanz, Pyrit und Grauspießglanz über die Änderung der Kristallflächen von Halbleitern durch Elektronenbeschießung und über den Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Beugungskurven. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1935) 726

R. Suhrmann und **H. Haiduk,** Ermittlung des inneren Potentials von Bleiglanz, Pyrit, Grauspießglanz und Wismut aus Beugungskurven mit langsamen Elektronen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1935) 741

M. I. Zacharowa, Untersuchung der Zerfallskinetik fester Lösungen von Silicium in Aluminium. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1935) . . 754

W. Bez-Bardili, Über ein Ultraschall-Totalreflektometer zur Messung von Schallgeschwindigkeiten sowie der elastischen Konstanten fester Körper. (Veröffentlichung aus dem Institut für Schall- und Wärmeforschung der Technischen Hochschule Stuttgart.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1935) 761

Gösta W. Funke, Die NH-Banden bei λ 3360. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1935) 787

Autorenregister 799

Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. V.

Von **Manne Siegbahn** und **T. Magnusson** in Upsala.

Mit 6 Textabbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1935.)

Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit den Ergebnissen an Kohlenstoff. Im Falle von Graphit, Diamant und einigen Carbiden werden frühere Resultate bestätigt und erweitert. Für Carbonate wurden überraschend scharfe Linienkomponenten gefunden.

Einleitung und Übersicht. Die $K\alpha$-Linie von Kohlenstoff gehört zu den am meisten untersuchten Röntgenlinien im ultraweichen Gebiete. Überhaupt erscheint diese Linie immer, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln zur Fernhaltung von Fettdämpfen im Röntgenrohre getroffen werden. Das Aussehen, die Breite und die Struktur der in dieser Weise unfreiwillig erhaltenen Linie kann, wie aus der Literatur ersichtlich ist, je nach den Betriebsbedingungen oft stark wechseln. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß im Anfang der Ultraweichspektroskopie sich einander scheinbar widersprechende Ergebnisse über diesen Gegenstand von verschiedenen Forschern erhalten wurden.

Zur Klärung dieser Frage haben besonders die Arbeiten von Glocker und seinen Mitarbeitern, Renninger, Kiessig und Broili, beigetragen. Die ganze Frage über die Struktur der Kohlenstofflinie ist durch die kürzlich veröffentlichte, eingehende Untersuchung von Broili, Glocker und Kiessig[1]) sehr gefördert. Unsere eigenen Untersuchungen, die im wesentlichen schon vor Erscheinen dieser Arbeit vorlagen, stimmen mit den Ergebnissen von Broili, Glocker und Kiessig gut überein. Unsere Untersuchung ist aber mit höherer Auflösung und Dispersion unter Benutzung des Konkavgitters ausgeführt und ergibt deswegen auch eine Reihe Einzelheiten in der Linienstruktur, die bei der Plangitterregistrierung nicht oder nur ungenügend hervortreten. Ferner haben wir die Wellenlängen in absolutem Maße (Å) durch Vergleichsmessung mit Funkenspektren ermittelt. Hautot[2]), der auch mit dem Konkavgitter gearbeitet und damit die Struktur der Kohlenstofflinie bei *Graphit* untersucht hat, findet für diesen Fall Linienmaxima, deren Lagen mit den von uns ausgemessenen gut übereinstimmen. In unsere Untersuchung ist auch das Kohlenstoffspektrum

[1]) H. Broili, R. Glocker u. H. Kiessig, ZS. f. Phys. **92**, 27, 1934. — [2]) A. Hautot, Contribution à l'etude du domaine intermédiaire; structure des raies K des éléments les plus légers. Dissertation Liége, 1934.

von Carbonaten einbezogen. Soweit uns bekannt ist, liegen über diese Frage noch keine Veröffentlichungen vor. Wie unsere Ergebnisse zeigen, erhält man bei Carbonaten Kohlenstofflinien von ganz anderem Charakter wie bei den bis jetzt studierten Verbindungen.

Betreffs der Methodik sei auf unsere früheren Mitteilungen[1]) verwiesen. Es sei hier nur erwähnt, daß Fettdichtungen, weder bei dem Röntgenrohr

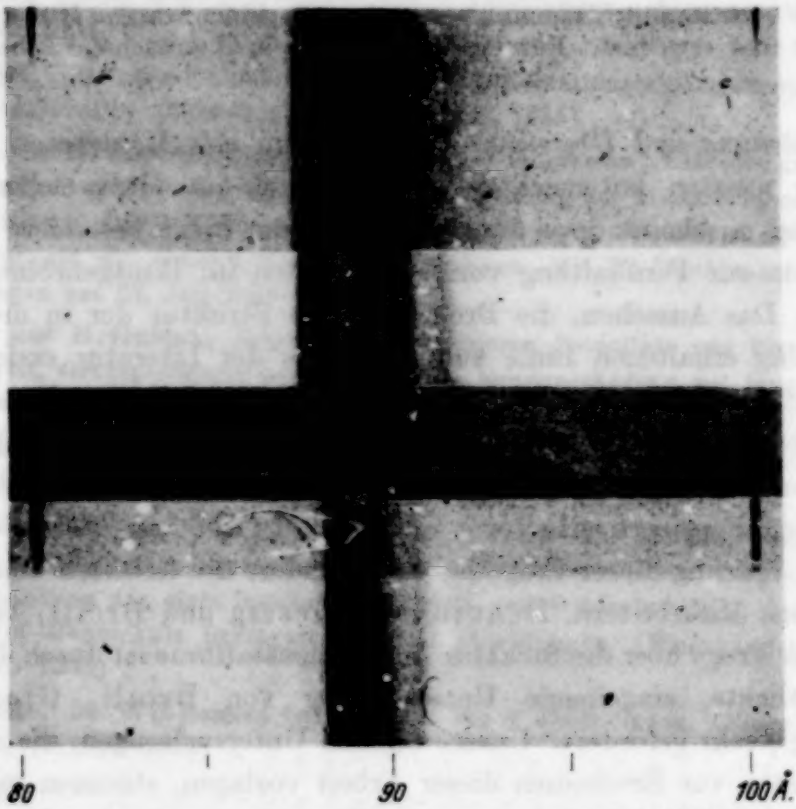


Fig. 1. Die C $K\alpha$-Linie in zweiter Ordnung von Achesongraphit, Diamantpulver und Carborund. Vergrößerung 4 mal.

noch bei dem Spektrometer verwandt wurden, so daß Niederschläge von Fettdämpfen an der Antikathode nicht zu befürchten waren.

Im allgemeinen tritt die Struktur der Linien bei unseren Spektrogrammen am besten in der zweiten Ordnung hervor. Die dritte Ordnung war bei dem zumeist benutzten Gitter (Radius 2 m, 576 Linien/mm) ziemlich lichtschwach. In der lichtstärkeren vierten Ordnung war trotz der höheren Dispersion die Struktur nicht so gut zu erkennen, weil die Linie dort zu stark hinausgezogen und diffus erscheint. Auch die Ergebnisse von Hautot,

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **95**, 133, 1935; siehe auch ebenda **87**, 291, 1934; **88**, 559, 1934.

der einige Aufnahmen von Graphit mit einem 6,36 m-Gitter gemacht hat, zeigen, daß in diesem Falle eine weitere Steigerung der Dispersion keine Vorteile mit sich bringt.

Ergebnisse.

A. Graphit. Von Achesongraphit haben wir eine Mehrzahl Aufnahmen unter Verwendung von verschiedenen Gittern und verschiedenen Spalt-

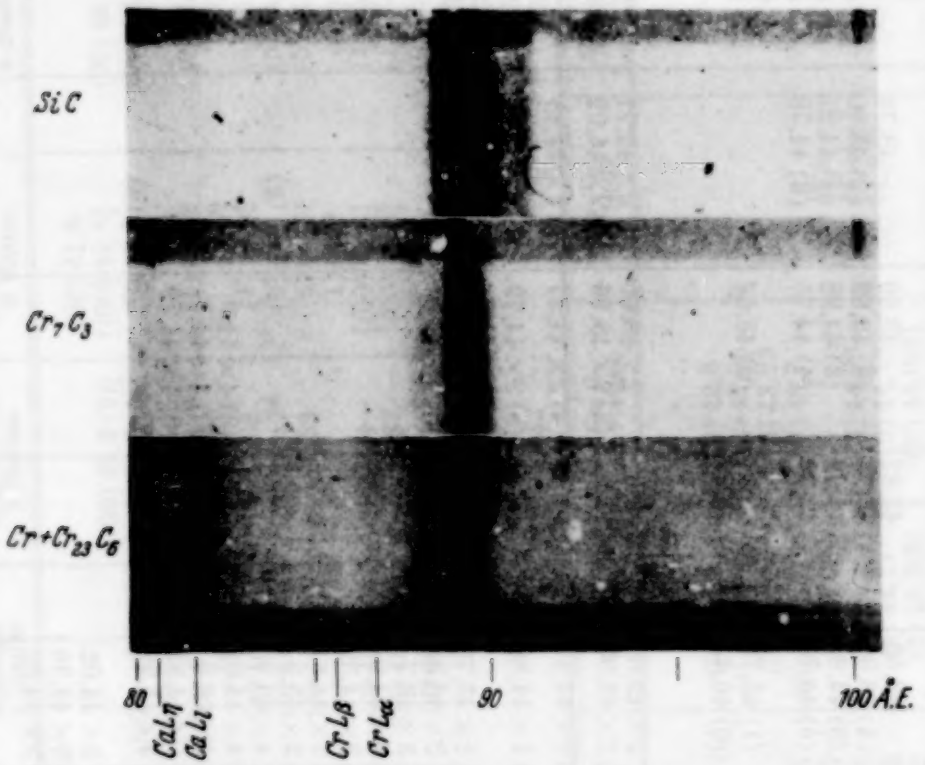


Fig. 2. Die C $K\alpha$-Linie in zweiter Ordnung von Carborund und den Chloreabiden Cr_7 C_3 und Cr + Cr_{23} C_6. Die L-Linien des Calciums, auch in zweiter Ordnung, rühren von der Oxydkathode her, die Ca enthielt. Vergrößerung 4 mal.

weiten gemacht, um die Reproduzierbarkeit der Strukturmaxima zu prüfen. In den photometrischen Registrierungen treten diese Maxima ja im allgemeinen nur als Ausbuchtungen in dem mehr oder weniger steilen Abfall der Kurven hervor. Bei direkter Ausmessung im Komparator dagegen erscheinen wegen Kontrastwirkung verhältnismäßig deutliche Maxima. Die bei den Komparatormessungen gefundenen Werte (Tabelle 1) sind neben den photometrisch registrierten Kurven (Fig. 6) eingetragen.

Neben Achesongraphit wurde noch Ceylongraphit ausführlich untersucht und ausgemessen. Die in den ersten beiden Spalten der Tabelle 2 zusammengestellten Mittelwerte aus den Messungen bei diesen zwei Graphitsorten zeigen, wie auch zu erwarten war, daß keine Unterschiede vorhanden

Tabelle 1. Achesongraphit.

	C 36 Spalt 30 μ	D 23 Spalt 30 μ	D 139 Spalt 25 μ	D 140 Spalt 8 μ	D 141 Spalt 8 μ	D 142 Spalt 8 μ	E 47 Spalt 30 μ	Mittel
								(00) 42,8
							(0) 43,4	(00) 43,4
Kante I	43,63	43,78	43,53	43,62	43,69	43,73	43,72	43,69
	(5) 44,02	(5) 44,08	(4) 43,9	(4) 43,93	(3) 43,93	(2) 43,90	(5) 44,02	(5) 44,00
	(4) 44,41	(4) 44,50	(3) 44,2	(3) 44,22	(3) 44,28	(2) 44,25	(5) 44,37	(4) 44,34*
	(5) 44,84	(5) 44,92	(5) 44,70	(5) 44,74	(4) 44,75	(3) 44,73	(5) 44,8	(5) 44,80
	(2) 45,35	(2) 45,43					(3) 45,26	(1) 45,34*
	(3) 45,86	(2) 45,92	(1) 45,78	(0) 45,7	(0) 45,68		(1) 45,7(8)	(1) 45,79
	(2) 46,42	(0) 46,53	(0) 46,4	(00) 46,3				(0) 46,43
		(0) 2× 42,8						
		(0) 2× 43,3(5)						
Kante II	2× 43,74	2× 43,67	2× 43,60	2× 43,67	2× 43,66	2× 43,77	2× 43,78	
	(5) 2× 44,04	(5) 2× 44,04	(5) 2× 43,90	(5) 2× 44,03	(5) 2× 43,96	(4) 2× 44,02	(3) 2× 43,99	
	(4) 2× 44,31	(5) 2× 44,40	(5) 2× 44,29	(4) 2× 44,33	(4) 2× 44,27	(3) 2× 44,33	(2) 2× 44,3	
	(3) 2× 44,5						(3) 2× 44,4(5)	
	(5) 2× 44,83	(5) 2× 44,86	(5) 2× 44,80	(5) 2× 44,83	(5) 2× 44,79	(4) 2× 44,76	(4) 2× 44,79	
	(1) 2× 45,38	(2) 2× 45,41		(0) 2× 45,3	(00) 2× 45,3	(0) 2× 45,18	(0) 2× 45,23	
	(1) 2× 45,8	(3) 2× 45,84	(2) 2× 45,75	(0) 2× 45,8	(1) 2× 45,74	(00) 2× 45,7(5)	(0) 2× 45,73	
		(2) 2× 46,4	(1) 2× 46,33		(00) 2× 46,2			
Kante III	3× 43,74		3× 43,7					
	(4) 3× 44,05	(0) 3× 44,0	(2) 3× 44,04				(0) 3× 44,0	
	(3) 3× 44,33	(0) 3× 44,5	(2) 3× 44,32				(0) 3× 44,5	
	(4) 3× 44,84	(0) 3× 44,9	(2) 3× 44,81	(00) 3× 44,9				
			(00) 3× 45,3					
Kante IV		4× 43,9	4× 43,73					
	(2) 4× 44,05	(3) 4× 44,04	(2) 4× 44,02	(0) 4× 44,08	(0) 4× 44,0			
	(1) 4× 44,3	(2) 4× 44,3(5)	(2) 4× 44,3	(00) 4× 44,37	(00) 4× 44,4			
	(2) 4× 44,83	(3) 4× 44,83	(3) 4× 44,81	(1) 4× 44,80	(0) 4× 44,79			
		(00) 4× 45,4	(00) 4× 45,29					
		(00) 4× 45,7						
			(0) 5× 44,02					
			(0) 5× 44,36					
		(00) 5× 44,80	(1) 5× 44,82					
		(00) 6× 44,03						
		(0) 6× 44,85						

* Doppel?

Tabelle 2. Graphit.

Tabelle 2. Graphit.

	Ceylongraphit 6 Platten	Achesongraphit 7 Platten	Schungit 3 Platten	Rußschwarz 3 Platten	Zeichenkohle 3 Platten	Kohle aus Apiezonfett 4 Platten	Mittel
					(00) 41,6		
	(00) 42,2			[(00) 42,2 (5)]	[(00) 42,3]	(00) 42,4	(00) 42,3
	(0) 42,7	(00) 42,8	[(00) 42,8]	(0) 42,8 (5)	(0) 42,7 (5)	(00) 42,9	(00) 42,8
			[(00) 43,1]				
	(00) 43,2	(00) 43,4	[(00) 43,4]	(1) 43,3 (5)	(1) 43,22	(0) 43,4	(00) 43,3
Kante . .	43,71	43,69	43,7	43,75	43,69	43,70	43,70
	(4) 44,02	(4) 44,00	(4) 44,0	(4) 44,03	(4) 43,92	(5) 43,99	(4) 44,00
	(4) 44,35*	(4) 44,34*	(5) 44,40	(5) 44,47*	(5) 44,3 (3)	(5) 44,40	(5) 44,37*
	(5) 44,83	(5) 44,80	(5) 44,82	(5) 44,83	(5) 44,71	(5) 44,83	(5) 44,82
					(1) 45,0		
	(1) 45,31*	(1) 45,34*	(0) 45,6	(0) 45,4	[(00) 45,4]	(1) 45,3*	(1) 45,35*
	(1) 45,84	(1) 45,79	(00) 45,9	(0) 45,87	[(00) 45,8]	(1) 45,8	(1) 45,83
	(0) 46,5	(0) 46,43	(0) 46,4			(0) 46,6	(0) 46,5

* Doppel?

Tabelle 3a. λ.

Graphit 26 Platten	Diamant 6 Platten	Si C 11 Platten	Al_4C_3 **) 3 Platten	Ca_2C 4 Platten	Cr_7C_3 3 Platten	$Cr + Cr_{23}C_6$ 3 Platten	Carbonate 13 Platten
(00) 42,3							
(00) 42,8		(00) 42,7 (5)	(00) 42,7	(00) 42,8			(00) 42,6
				Kante 43,05			(1) 42,81
(00) 43,3	(00) 43,3 (5)	(0) 43,2 (5)	(00) 43,2(5)	(3) 43,29			
Kante 43,70	Kante 43,70	(00) 43,95	Kante 43,63	(0) 43,7			(1) 43,2(5)*
(4) 44,00	(5) 44,20	Kante 44,17	(4) 44,00				(1) 43,72
(5) 44,37*		(5) 44,38	(5) 44,3(5)	(3) 44,33	(1) 43,9	(1) 43,89	(00) 43,95
(5) 44,82	(5) 44,71	(3) 44,82	(4) 44,77	(0) 44,73	(5) 44,46	(5) 44,47	(4) 44,36
(1) 45,35*	(3) 45,16	(3) 45,42	(2) 45,2(5)	(00) 45,0(5)	(3) 44,8	(4) 44,7	(0) 44,7
(1) 45,83	(3) 45,71	(0) 46,1	(0) 45,7				
(0) 46,5	(0) 46,4	(00) 46,4					

* Doppel? — ** Vielleicht nicht rein.

Tabelle 3b. ν/R.

Graphit	Diamant	Si C	Al_4C_3**	Ca_2C	Cr_7C_3	$Cr + Cr_{23}C_6$	Carbonate
(00) 21,54							(00) 21,39
(00) 21,29		(00) 21,32	(00) 21,34	(00) 21,29			(1) 21,286
				Kante 21,168			
(00) 21,05	(00) 21,02	(0) 21,07	(00) 21,07	(3) 21,050			(1) 21,07*
Kante 20,853	Kante 20,853	(00) 20,73	Kante 20,886	(0) 20,85			(1) 20,843
(4) 20,711	(5) 20,617	Kante 20,631	(4) 20,711		(1) 20,76	(1) 20,763	(00) 20,73
(5) 20,538*		(5) 20,533	(5) 20,55	(3) 20,556	(5) 20,496	(5) 20,492	(4) 20,543
(5) 20,332	(5) 20,382	(3) 20,332	(4) 20,354	(0) 20,373	(3) 20,341	(4) 20,39	(0) 20,39
(1) 20,094*	(3) 20,179	(3) 20,063	(2) 20,14	(00) 20,23			
(1) 19,884	(3) 19,936	(0) 19,77	(0) 19,94				
(0) 19,597	(0) 19,64	(00) 19,64					

* Doppel? — ** Vielleicht nicht rein.

Tabelle 3c. $\sqrt{\nu/R}$.

Graphit	Diamant	Si C	Al_4C_3**	Ca_2C	Cr_7C_3	$Cr + Cr_{23}C_6$	Carbonate
(00) 4,641							(00) 4,625
(00) 4,614		(00) 4,617	(00) 4,620	(00) 4,614			(1) 4,6137
				Kante 4,6009			
(00) 4,588	(00) 4,585	(0) 4,590	(00) 4,590	(3) 4,5880			(1) 4,590*
Kante 4,5665	Kante 4,5665	(00) 4,553	Kante 4,5701	(0) 4,566			(1) 4,5654
(4) 4,5509	(5) 4,5406	Kante 4,5421	(4) 4,5509		(1) 4,556	(1) 4,5566	(00) 4,553
(5) 4,5319*		(5) 4,5313	(5) 4,533	(3) 4,5339	(5) 4,5272	(5) 4,5268	(4) 4,5324
(5) 4,5091	(5) 4,5146	(3) 4,5091	(4) 4,5115	(0) 4,5136	(3) 4,5101	(4) 4,516	(0) 4,516
(1) 4,4826*	(3) 4,4921	(3) 4,4792	(2) 4,488	(00) 4,498			
(1) 4,4592	(3) 4,4650	(0) 4,446	(0) 4,465				
(0) 4,4269	(0) 4,432	(00) 4,432					

* Doppel? — ** Vielleicht nicht rein.

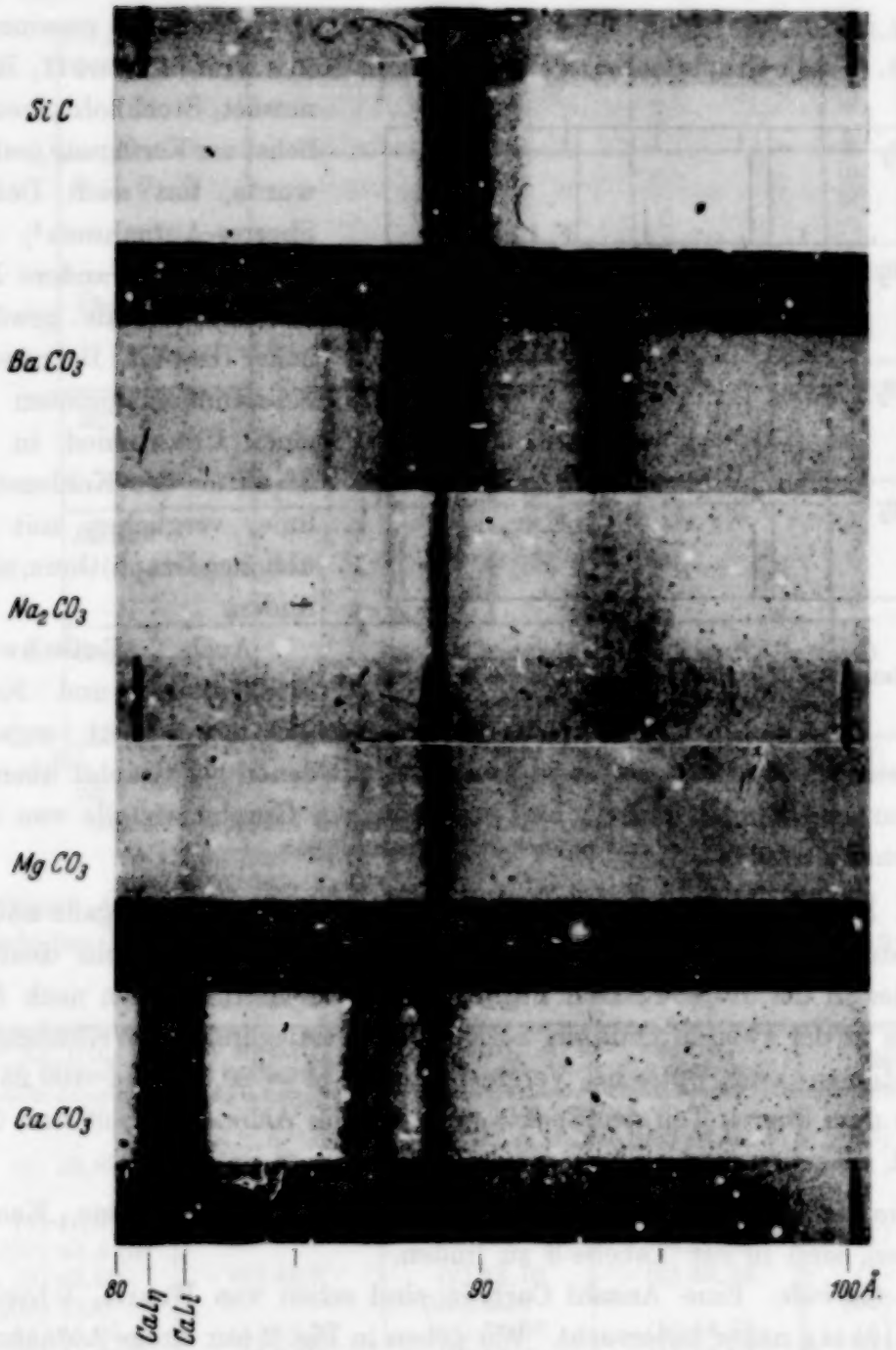


Fig. 3. Die C $K\alpha$-Linie in zweiter Ordnung von Carborund und den Carbonaten des Bariums, Natriums, Magnesiums und Calciums. Vergrößerung 4 mal.

sind. Bei einigen, in der Tabelle mit einem Stern bezeichneten Maxima kann man bisweilen in den Aufnahmen eine Zerlegung in zwei Maxima spüren.

In der dritten Spalte sind die Meßergebnisse an Schungit zusammengestellt. Diese Graphitsorte, welche uns von Herrn Prof. Aminoff, Riksmuséet, Stockholm, freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, hat nach Debye-Sherrer-Aufnahmen[1]) zu urteilen, eine andere Kristallstruktur als gewöhnlicher Graphit. Bei unseren Aufnahmen konnten wir einen Unterschied in der Struktur der Kohlenstofflinie, verglichen mit der üblichen Graphitlinie, nicht finden.

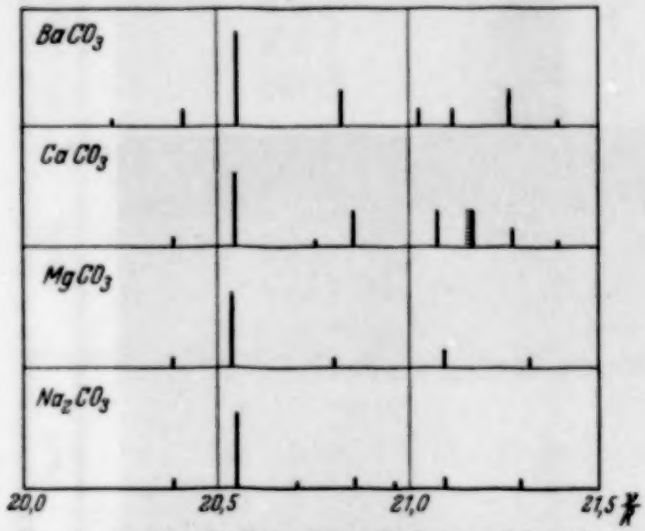


Fig. 4. Graphische Darstellung der Lage und der relativen Intensität der Strukturmaxima der C $K\alpha$-Linie bei den untersuchten Carbonaten.

Auch Rußschwarz, Zeichenkohle und Kohle aus Apiezonfett ergaben Linienstrukturen, die, so weit zu sehen ist, mit denen bei Graphit übereinstimmen. Es handelt sich ja hier auch nur um Graphitkristalle von verschiedenen Größen.

B. Diamant und Carborund. Daß Diamant und Carborund ganz andere Linienstrukturen aufzeigen, ist schon mehrmals gefunden. Sehr deutlich tritt dies in der Reproduktion Fig. 1 hervor, welche die Linien nach Aufnahmen in der zweiten Ordnung zeigen. Zur Festlegung der Wellenlängenskale dienen zwei optische Vergleichslinien ($\lambda = 80{,}54$ und $100{,}25$ Å), die an dem oberen Teil der Spektrogramme von Achesongraphit und Carborund zu sehen sind.

Die Meßergebnisse, welche sich nur auf die Maxima und eine „Kante" beziehen, sind in der Tabelle 3 zu finden.

C. Carbide. Eine Anzahl Carbide sind schon von Broili, Glocker und Kiessig näher untersucht. Wir geben in Fig. 2 nur einige Aufnahmen wieder, die sich auf zwei Chromcarbide Cr_7C_3 und $Cr_{26}C_6 + Cr$ beziehen.

[1]) H. Arnfeldt, Ark. f. Mat., Astron. och Fys., Stockholm (B) **23**, Nr. 2, 1932.

Diese Carbide, welche von Prof. Westgren[1]) auf ihre Kristallstruktur untersucht worden sind, wurden uns von ihm gütigst zur Verfügung gestellt. Die Linienbreite bei diesen Carbiden ist, wie Fig. 2 zeigt, von derselben

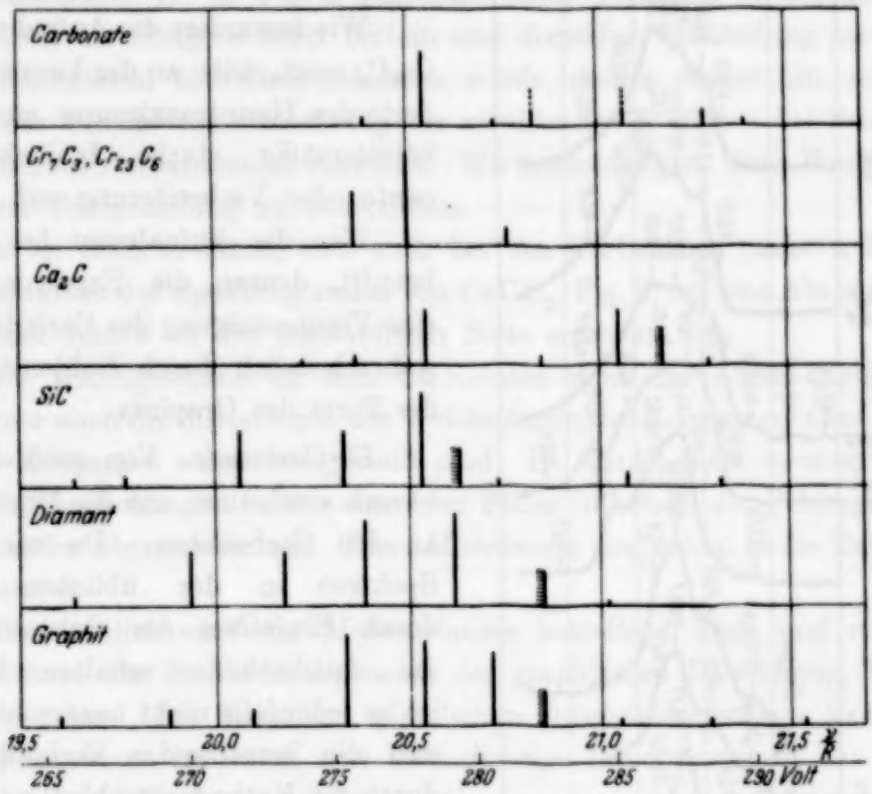


Fig. 5. Graphische Darstellung der Lage und der relativen Intensität der Strukturmaxima der C $K\alpha$-Linie.

geringen Größe wie Broili, Glocker und Kiessig an einigen anderen Carbiden gefunden haben. Da unsere Aufnahmen mit Schumann-Platten

Tabelle 4. Mittelwerte für Carbonate.

Na_2CO_3 3 Platten	$MgCO_3$ 4 Platten	$CaCO_3$ 4 Platten	$BaCO_3$ 2 Platten	Mittel
		(00) 42,6	(00) 42,6	(00) 42,6
(0) 42,80	(0) 42,75	(1) 42,84	(2) 42,86	(1) 42,81
		Kante 43,0 (5)		
(0) 43,2			(1) 43,16	
(00) 43,4 (5)	(1) 43,2	(2) 43,2 (5)	(1) 43,34	(1) 43,2 (5)*
(0) 43,69	(0) 43,8	(2) 43,70	(2) 43,74	(1) 43,72
(00) 44,0		(00) 43,9		(00) 43,9 (5)
(4) 44,35	(4) 44,37	(4) 44,36	(5) 44,35	(4) 44,36
(0) 44,70	(0) 44,7	(0) 44,7	(1) 44,64	(0) 44,7
			(00) 45,05	

* Doppel?

[1]) A. Westgren, Jernkontorets Annaler 1933, S. 501.

gemacht worden sind, ist eine quantitative Ermittlung der Linienbreite schwierig zu erhalten. Durch Vergleich mit der SiC-Aufnahme läßt sich jedoch die Größenordnung schätzen.

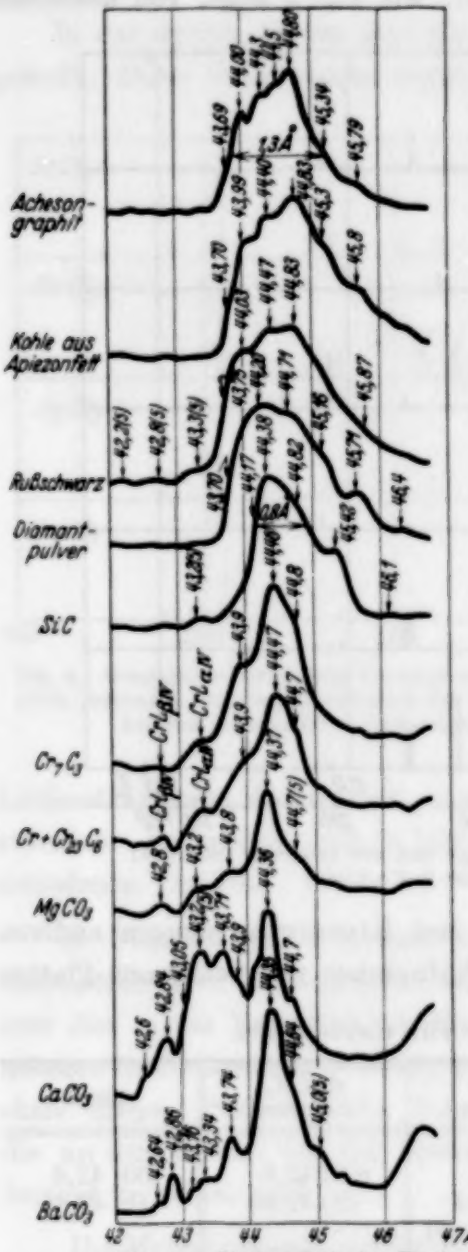


Fig. 6. Photometrische Registrierungen von der C $K\alpha$-Linie in der zweiten Ordnung.

Wie besonders die Aufnahme mit Cr_7C_3 zeigt, tritt an der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums eine verhältnismäßig starke Linienkomponente oder Verbreiterung auf.

Was die Aufnahmen bei Al_4C_3 betrifft, deuten die Ergebnisse auf eine Verunreinigung des Carbides hin, wahrscheinlich durch Kohlenstoff in der Form des Graphits.

D. Carbonate. Von größtem Interesse erscheinen uns die Ergebnisse an den Carbonaten. Da wir diese Spektren in der üblichen Weise durch Einreiben der Substanz auf die Antikathode erhalten haben, ist es jedenfalls nicht ausgeschlossen, daß die betreffenden Verbindungen durch die Kathodenstrahlen während der Aufnahmen sich teilweise verändert haben.

Die in Fig. 3 reproduzierten Aufnahmen zeigen, daß bei den Carbonaten das K-Spektrum von Kohlenstoff einen ganz anderen Charakter hat als bei den früher untersuchten Stoffen. Zum Vergleich ist oben das SiC-Spektrum nochmals reproduziert.

Wie aus den Spektrogrammen zu sehen ist, ergeben sich hier eine Mehrzahl sehr scharfer Linien. Neben der Hauptlinie erscheinen mehrere stärkere oder schwächere Komponenten, welche letztere bei den verschiedenen Carbonaten anscheinend große Unterschiede aufweisen. Wie aber die Messungen, Tabelle 4, zeigen, sind die Wellenlängen dieser Komponenten

ebenso wie die der Hauptlinie innerhalb der Fehlergrenzen dieselben. Nur die relative Intensität wechselt sehr stark. Eine anschauliche Übersicht der Lage und Intensität sämtlicher gefundenen Linienkomponenten bei den Carbonaten ist in Fig. 4 gegeben. Diese Variation in der relativen Intensität, die übrigens auch bei ein und derselben Verbindung als Antikathodenmaterial bisweilen gefunden wurde, deutet darauf hin, daß sie von einer chemischen Umsetzung der strahlenden Substanz bei dem Kathodenstrahlbombardement herrührt. Wir beabsichtigen, diese Frage einer weiteren Untersuchung zu unterziehen.

Es sei noch erwähnt, daß auch bei den Carbonaten (siehe z. B. der Reproduktion des Spektrogramms von $CaCO_3$, Fig. 3) oft eine Absorptionslinie oder Kante an der kurzwelligen Seite erscheint.

Die Meßergebnisse an den Carbonaten sind in Tabelle 4 gegeben, wo ferner auch die Mittelwerte der Wellenlängen der Komponente aus sämtlichen Messungen zusammengestellt sind. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß die Abweichungen in den einzelnen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen. Diese Mittelwerte sind schon in die Tabelle 3 eingetragen.

Übersichtlich sind die Meßergebnisse betreffend Lage und relative Intensitäten der Strukturmaxima in der graphischen Darstellung, Fig. 5, wiedergegeben. Die Lage des plötzlichen Intensitätsanstieges bzw. der Absorptionskante ist durch eine kammförmige Linie markiert. Die Skale ist in ν/R und Volt angegeben.

Einen besseren Einblick in die Struktur der Linienkomplexe geben die in Fig. 6 zusammengestellten photometrischen Registrierungen der Spektrogramme. Diese Registrierungen sind aus Aufnahmen in der zweiten Ordnung gewonnen. Es sind durchweg direkte photometrische Registrierungen ohne Umrechnung der Schwärzungen auf wahre Intensitäten. Da hier mit Schumann-Platten gearbeitet wurde, läßt sich eine solche Auswertung kaum ausführen. Eine Reihe charakteristischer Merkmale treten ja doch schon in dieser Darstellung hervor. Eine rohe Schätzung der Linienbreiten ist daraus auch möglich.

Über das Reflexionsvermögen von wässerigen Lösungen im Ultrarot.

Von **Frank Matossi** und **Hans Fesser** in Breslau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1935.)

1. Fragestellung und Untersuchungsmethode. 2. Versuchsanordnung. 3. Das Reflexionsvermögen des Wassers. 4. Das Reflexionsvermögen der Lösungen. 5. Der Einfluß des Depolymerisations- und Hydratationszustandes der Lösungen auf die Eigenschwingungen des H_2O-Moleküls. 6. Zusammenfassung.

1. Fragestellung und Untersuchungsmethode. Nach der Theorie der Lösungen zerfällt ein Salz bei der Auflösung in Wasser in positiv geladene Kationen und negativ geladene Anionen. Die dann in der Lösung existierenden elektrischen Felder der Ionen können auf die Moleküle des Lösungsmittels einen solchen Einfluß ausüben, daß die Eigenschaften des Lösungsmittels in der Lösung sich von denen des reinen Lösungsmittels unterscheiden. Da das H_2O-Molekül ein verhältnismäßig großes Dipolmoment hat, wird bei diesem die Beeinflussung besonders groß sein. Die Einwirkung der Ionen wird natürlich abhängig sein von der Ionenkonzentration, von der Stärke der Ionenfelder und von der Art der Anlagerung der dissoziierten Salzteile an die Moleküle des Lösungsmittels. Sie wird also verschieden sein für Kationen und Anionen. Werden bei sonst gleichen Bedingungen die Veränderungen des Lösungsmittels durch verschiedene Salze der gleichen Säure geprüft, so wird man den Einfluß der verschiedenen Kationen getrennt feststellen können; in entsprechender Weise läßt sich der Einfluß der verschiedenen Anionen einzeln bestimmen.

Die Veränderung der Eigenschaften des Lösungsmittels durch das gelöste Salz ist schon mehrfach nachgewiesen worden. Um nur einige neuere, besonders optische Arbeiten zu erwähnen, seien die Debye-Scherrer-Aufnahmen von Meyer[1]), Raman-Aufnahmen von Gerlach[2]), von Cabannes und de Riels[3]) an wässerigen Lösungen genannt, ferner vor allem Ultrarotmessungen von Ångström[4]), Collins[5]) sowie von Suhrmann und Breyer[6]); schließlich gehören dahin magnetische Untersuchungen von Cabrera und Fahlenbrach[7]). Die Arbeit von Suhrmann und Breyer,

[1]) E. H. L. Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701, 1930. — [2]) W. Gerlach, Phys. ZS. **31**, 695, 1930. — [3]) J. Cabannes u. J. de Riels, C. R. **198**, 30, 1934. — [4]) A. K. Ångström, Phys. Rev. **3**, 47, 1914. — [5]) J. R. Collins, ebenda **20**, 486, 1922. — [6]) R. Suhrmann u. F. Breyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 171, 1933. — [7]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **89**, 166, 1934.

auf die später noch näher eingegangen werden soll, läßt einen systematischen Einfluß der verschiedenen Anionen und Kationen auf die ultraroten Absorptionsbanden des Wassers erkennen, die im Gebiet von 0,8 bis 2,3 μ untersucht wurden. Der Einfluß auf die einzelnen Banden ist verschieden.

Da diese Banden Kombinationsschwingungen der drei Grundfrequenzen des H_2O-Moleküls sind und die Einwirkung der Ionen auf die Banden von der Art der Kombination abhängig sein könnte, lag es nahe, die Einwirkung der gelösten Salze auf die Grundschwingungen selbst festzustellen. Bei diesen ist aber das Absorptionsvermögen besonders groß, und geringe Veränderungen sind daher schwieriger zu beobachten. Deshalb wurde das Spektrum der Lösungen in der Umgebung von 3 und 6 μ in *Reflexion* untersucht.

Da das Reflexionsvermögen des Wassers maximal nur 4% beträgt und das der Salzlösungen die gleiche Größenordnung hat, erwies es sich als unbedingt notwendig, mit Verstärkung der Meßausschläge zu arbeiten. Dazu diente die von Bergmann, Barnes und Matossi[1]) angegebene Methode zur Verstärkung kleiner Ausschläge mit dem photoelektrischen Relais.

2. *Versuchsanordnung.* Bei der vorliegenden Arbeit wurde ein Spiegelspektrometer normaler Bauart benutzt. Das Prismenmaterial bestand bei den Messungen im Gebiet um 3 μ aus Quarz, bei den Messungen von 6 bis 7 μ aus Steinsalz. Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner, als Empfänger eine Mollsche Thermosäule, verbunden mit einem Zernike-Galvanometer. Die Relaislampe war eine Osram-Kinolampe von 110 Volt und 100 Watt, mit der eine 2000fache Verstärkung erzielt wurde. Die Einzelheiten der Relaisanordnung sind in der oben zitierten Arbeit ausführlich beschrieben. Die Messungen wurden nur in den Nachtstunden vorgenommen, um äußere Einflüsse möglichst auszuschalten. Durch Heizung des Zimmers während der Messungen konnte eine ausgezeichnete Konstanz des Nullpunktes erzielt werden.

Die Reflexionseinrichtung befand sich im Strahlengang hinter dem Spektrometer. Auf einer vom Beobachtungsplatz aus drehbaren Platte P waren drei Glasschalen von rund 10 cm Durchmesser angebracht, die mit Quecksilber, mit reinem Wasser und mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt waren. Durch einen Silberspiegel S_1 wurde die Strahlung des Nernstbrenners auf die Flüssigkeitsoberfläche F geworfen, durch Reflexion an einem zweiten Silberspiegel S_2 wurde der ursprünglich horizontale Strahlen-

[1]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 688, 1931; R. B. Barnes u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **76**, 24, 1932.

gang wieder hergestellt (vgl. Fig. 1). Um die Oberfläche der verschiedenen Flüssigkeiten in die gleiche Höhe einzujustieren, wurde das Licht einer kleinen Glühlampe nacheinander an jeder Flüssigkeitsoberfläche gespiegelt und die Stelle des Spiegelbildes an einer Wand markiert. Befinden sich die verschiedenen Oberflächen in der gleichen Horizontalebene, dann erscheint das Spiegelbild des Glühlämpchens an der gleichen Stelle. Die damit erreichte Genauigkeit genügte vollkommen den Anforderungen. Das Quecksilber wurde deswegen als Vergleichsspiegel verwandt, damit die Schwierigkeiten der Justierung eines Silberspiegels vermieden werden konnten. Die Messungen wurden so vorgenommen, daß bei derselben Wellenlängeneinstellung nacheinander die Intensität der an Quecksilber, an reinem Wasser und an der Salzlösung reflektierten Strahlung ermittelt wurde.

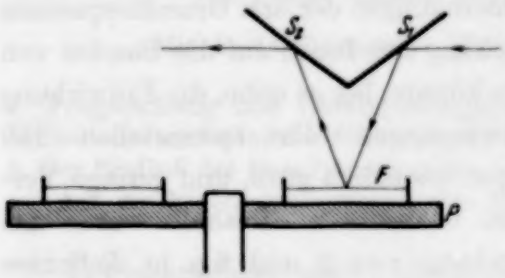


Fig. 1. Reflexionseinrichtung.

Für die Auswahl der zu untersuchenden Salze waren folgende Gesichtspunkte maßgebend. Die Salze sollten hohe Löslichkeit besitzen und in den untersuchten Spektralgebieten nicht selektiv reflektieren. Die molare Konzentration der Lösungen wurde im allgemeinen ungefähr gleich groß gewählt. Ferner sollten Zusammenhänge mit dem periodischen System berücksichtigt werden, d. h. die Salze sollten chemisch verwandt sein. Es wurden daher die in Tabelle 1 zusammengestellten gesättigten Salzlösungen untersucht. Da die molare Konzentration der gesättigten LiCl-Lösung von der der anderen Salze abweicht, wurde von LiCl außerdem eine Lösung von geringerer molarer Konzentration gewählt, die der Konzentration der übrigen Salze angepaßt ist.

Tabelle 1.

		LiCl gesättigt	LiCl	NaCl	KCl	NaBr	NaJ	$CaCl_2$	$LiNO_3$
Konzentration	Gew.-%	44,5	17	26,4	25,6	47,5	64,2	42,7	42,9
	Mol.	10,5	4	4,51	3,44	4,61	4,3	3,85	6,23

3. Das Reflexionsvermögen des Wassers. Da bei *allen* Messungen die Reflexion der Salzlösungen mit der von Wasser verglichen wurde, wurde diese so mit großer Genauigkeit ermittelt. Die dabei zeitlich oft weit aus-

einanderliegenden Beobachtungen ergaben Resultate, die gut übereinstimmten. Sie sind in Fig. 2 dargestellt.

Es wurden die bekannten Reflexionsmaxima bei 3,05 μ (ν_1) und bei 6,31 μ (ν_3) gefunden, entsprechend den Grundfrequenzen des H_2O-Moleküls,

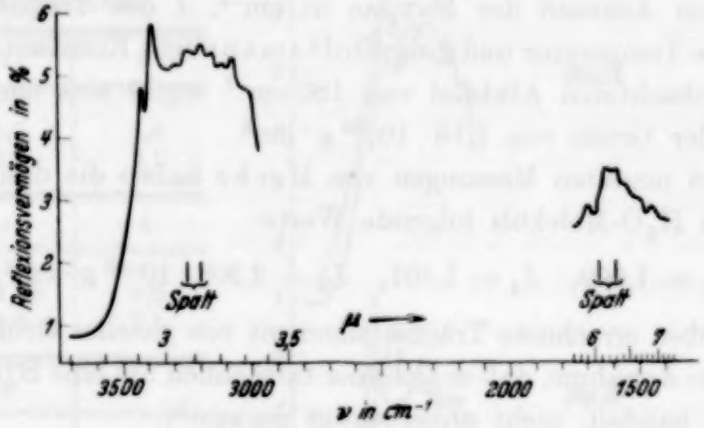


Fig. 2. Das Spektrum des Wassers.

in Übereinstimmung mit den älteren Arbeiten[1]). Das Minimum vor der ν_1-Bande liegt bei 2,75 μ, wie auch Gehrts[2]) gefunden hat. Wegen der größeren spektralen Auflösung, die mit unserer Apparatur durch Verwendung des Relais erzielt werden konnte (bei 3 μ: $\lambda/\Delta\lambda = 60$, $\Delta\lambda = 0{,}05\,\mu$), wurde eine Aufspaltung dieser Schwingung beobachtet, die in Fig. 2 zu erkennen ist: Die 3 μ-Bande zerfällt in zwei Teilbanden, das Minimum zwischen diesen liegt bei 3320 cm^{-1}. Die Maxima dieser Teilbanden liegen bei 3380 und bei 3200 cm^{-1}. Die Bande hat demnach das Aussehen einer Bjerrumschen Doppelbande[3]). Aus dem Abstand der Maxima einer

[1]) Vgl. Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 235 ff. — [2]) F. Gehrts, Ann. d. Phys. **47**, 1059, 1915. — [3]) Der Abstand der beiden Teilbanden ist in Übereinstimmung mit dem aus den Raman-Aufnahmen ermittelten, der aber nicht als Bjerrumsche Aufspaltung gedeutet wurde. Es bestände noch die Möglichkeit, unsere Teilbanden als zwei voneinander unabhängige Banden zu deuten, da ja das H_2O-Molekül drei Grundfrequenzen besitzen muß, die von Mecke und Mitarbeitern (ZS. f. Phys. **81**, 313, 445, 465, 1933) zu $\nu_1 = 3756\ cm^{-1}$, $\nu_2 = 3600\ cm^{-1}$, $\nu_3 = 1595\ cm^{-1}$ bestimmt worden sind. Dann entspräche der langwellige Teil unserer Bande der ν_2-Schwingung des Wassermoleküls, der kurzwellige wäre der ν_1-Schwingung zuzuschreiben. Doch ist diese Erklärung unwahrscheinlich, denn die ν_2-Bande, die der inaktiven Frequenz des linearen Moleküls entspricht und daher auch im nichtlinearen nur geringe Intensität besitzen dürfte, zeigt dementgegen ein Reflexionsvermögen von gleicher Größe wie die erste Bande. Diese Tatsache schließt auch die Annahme aus, daß der langwellige Teil als $2\,\nu_3$ aufzufassen wäre, so daß wir die ganze 3 μ-Bande der Frequenz ν_1 zuordnen und die Aufspaltung auf den Doppelbandencharakter zurückführen. Es ist ferner die Ver-

Bjerrumschen Doppelbande kann nun roh ein mittleres Trägheitsmoment des schwingenden H_2O-Moleküls berechnet werden nach der Beziehung

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi c}\sqrt{\frac{kT}{I}},$$

wobei $\Delta\nu$ den Abstand der Maxima in cm^{-1}, I das Trägheitsmoment, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante bedeuten. Aus dem beobachteten Abstand von 180 cm^{-1} ergibt sich ein Trägheitsmoment in der Größe von $1{,}16 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2$.

Nach den neuesten Messungen von Mecke haben die drei Trägheitsmomente des H_2O-Moleküls folgende Werte:

$$I_1 = 1{,}009,\quad I_2 = 1{,}901,\quad I_3 = 2{,}908 \cdot 10^{-40}\ g \cdot cm^2.$$

Da das oben errechnete Trägheitsmoment von gleicher Größenordnung ist, scheint die Annahme, daß es sich hier tatsächlich um eine Bjerrumsche Doppelbande handelt, nicht unberechtigt zu sein[1]).

Die ν_1-Schwingung zeigt außer der eben erwähnten noch eine weitere feinere Aufspaltung. Es liegt nahe, diese als Andeutungen der Rotationsfrequenzen zu deuten. Denn es ist zu erwarten, daß auch die Spektren der Flüssigkeiten, mit großer spektraler Auflösung ausgemessen, die Rotationsfrequenzen liefern müssen, wenn auch nicht so ausgeprägt wie die Spektren der Gase[2]). Ist dies richtig, dann kann man aus dem Abstand der Rotationslinien $\Delta\nu'$ gleichfalls das Trägheitsmoment I des schwingenden Moleküls berechnen. Es gilt die Beziehung

$$\Delta\nu' = \frac{h}{4\pi^2 c I},$$

wobei $\Delta\nu'$ den Abstand der Rotationsfeinstrukturlinien, h die Plancksche Konstante bedeuten. Für $\Delta\nu'$ wurde im Mittel 45 cm^{-1} beobachtet (vgl. Fig. 2). Daraus ergibt sich ein Wert für das Trägheitsmoment, $I = 1{,}10 \cdot 10^{-40}\ gcm^2$, der in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen ist.

Die Messungen im Gebiet von 6 bis 7 μ ergaben das Reflexionsmaximum bei 1585 cm^{-1}, entsprechend der Grundschwingung ν_3 des H_2O-Moleküls. Da bei diesen Messungen die Auflösung wesentlich geringer war ($\lambda/\Delta\lambda = 15$,

---

mutung nicht von der Hand zu weisen, daß die Aufspaltung in zwei Hauptmaxima eine Folge der Polymerisation der H_2O-Moleküle sei (vgl. Cl. Schaefer, Trans. Faraday Soc. **25**, 839, 1929). Die weiteren Schlüsse werden dadurch nicht berührt, nur wäre dann die Berechnung des Trägheitsmoments illusorisch.

[1]) Trotz dieser Übereinstimmung fragt es sich natürlich, ob unserem Wert, der doch nur als nicht eindeutig definierter Mittelwert anzusehen ist, physikalische Bedeutung zukommt. — [2]) Vgl. die Bemerkung von P. Debye, Phys. ZS. **36**, 100, 1935.

$\Delta\lambda = 0{,}4\ \mu$), konnte hierbei eine Aufspaltung oder Feinstruktur nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Irgendwelche Berechnungen von Trägheitsmomenten konnten daher an dieser Bande nicht vorgenommen werden.

Tabelle 2. Reflexionsvermögen in Prozent.

	a	b
ν_1 . .	5,5	4,6
ν_3 . .	3,5	3,1
	c	d
ν_1 . .	4,35	3,9
ν_3 . .	2,5	2,5
	e	f
ν_1 . .	3,4	3,9
ν_3 . .	2,4	—

a) Beobachtete Werte, bezogen auf Quecksilber. b) Wahre Werte. c) Nach Gehrts. d) Nach Rubens und Ladenburg. e) Nach Reinkober. f) Nach Ångström.

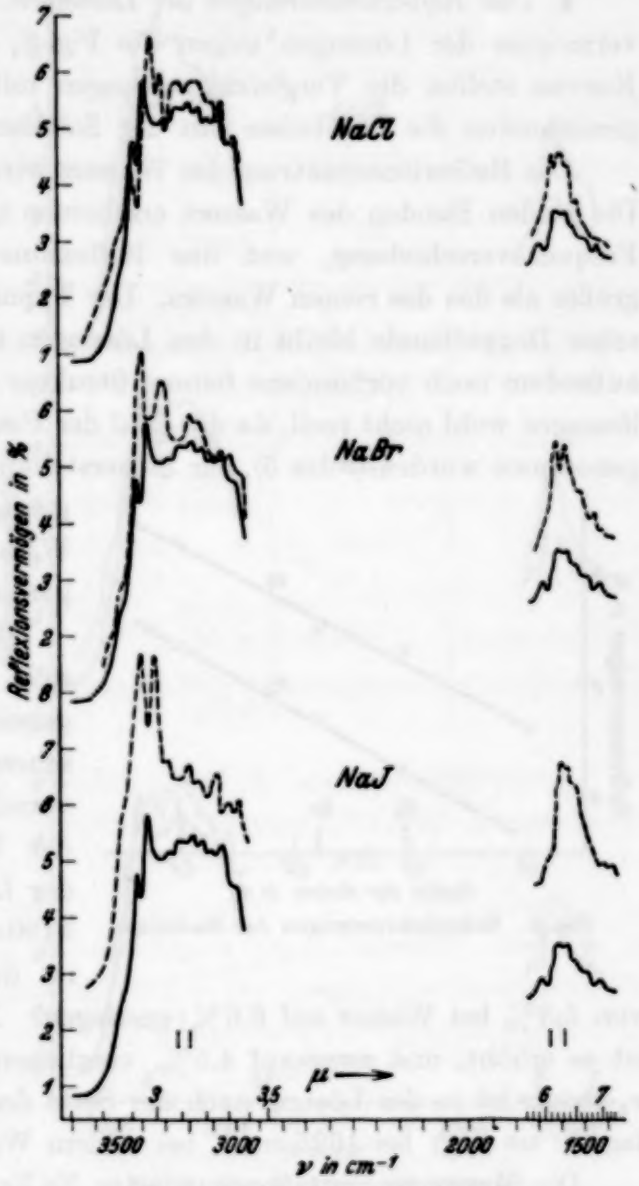


Fig. 3. Das Spektrum der Na-Salze. ——— Wasser. - - - - - - Lösung.

In Tabelle 2 sind die von uns beobachteten Intensitäten der Reflexionsmaxima mit denen früherer Autoren[1]) verglichen. Zu diesem Zweck wurden unsere beobachteten Werte des Reflexionsvermögens, die ja relativ zu Hg bestimmt wurden, auf wahre Werte umgerechnet unter Benutzung des Reflexionsvermögens von Quecksilber, das dazu durch einen besonderen Versuch gemessen wurde (83,7% bei 3 μ, 88,5% bei 6 μ). Unsere Zahlen

[1]) F. Gehrts, l. c.; H. Rubens u. E. Ladenburg, Berl. Ber. 1908, S. 274; O. Reinkober, ZS. f. Phys. **35**, 179, 1926; A. K. Ångström, Phys. Rev. **3**, 47, 1914.

sind etwas größer als die der anderen Autoren. Da es für die Zwecke unserer Arbeit jedoch nicht auf die Absolutwerte ankommt, wurde auf die kleine Diskrepanz nicht weiter Rücksicht genommen.

4. Das Reflexionsvermögen der Lösungen. Den Verlauf des Reflexionsvermögens der Lösungen zeigen die Fig. 3, 5 und 6. (Die ausgezogenen Kurven stellen die Vergleichsmessungen mit Wasser dar, die gestrichen gezeichneten die Ergebnisse mit der Salzlösung.)

Das Reflexionsspektrum des Wassers wird durch Salzzusatz verändert: Die beiden Banden des Wassers erscheinen in den Lösungen mit geringer Frequenzverschiebung, und das Reflexionsvermögen der Lösungen ist größer als das des reinen Wassers. Der Typus der ν_1-Bande als Bjerrumscher Doppelbande bleibt in den Lösungen im allgemeinen erhalten. Die außerdem noch vorhandene feinere Struktur ist bei den Kurven der Salzlösungen wohl nicht reell, da die Zahl der Einzelmessungen, die zum Mittel genommen wurden (3 bis 5), zur Sicherstellung der Feinstruktur nicht groß genug war, während bei reinem Wasser über etwa 40 Einzelkurven gemittelt wurden.

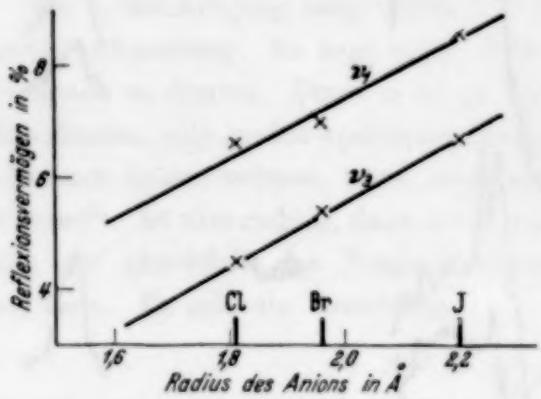


Fig. 4. Reflexionsvermögen der Na-Salze.

Bei der NaCl-Lösung ergab sich im einzelnen folgendes Ergebnis: Die ν_1-Schwingung erscheint in der Lösung nur wenig verschoben. Die Schwerpunkte der beiden Teilbanden liegen in der Lösung bei 3360 cm^{-1} und bei 3180 cm^{-1}. Das Reflexionsvermögen ist in der kurzwelligen Teilbande von 5,8% bei Wasser auf 6,6% gestiegen. Auch bei der ν_3-Schwingung ist es erhöht, und zwar auf 4,5%, verglichen mit 3,5% für Wasser. Die ν_3-Bande ist in der Lösung nach der Seite der größeren Wellenzahlen verlagert; sie liegt bei 1625 cm^{-1}, bei reinem Wasser dagegen bei 1585 cm^{-1}.

Die Messungen mit konzentrierter NaBr-Lösung zeigen ein ähnliches Ergebnis. Das Reflexionsvermögen der ν_1-Schwingung ist in der Lösung auf 7% erhöht. Die Schwingung erscheint nach größeren Wellenzahlen verschoben. Die Schwerpunkte der Teilbanden liegen bei 3370 und bei 3200 cm^{-1}. Ebenso ist die ν_3-Schwingung in der Lösung nach größeren Frequenzen verlagert, sie erscheint bei 1610 cm^{-1}. Ihr Reflexionsvermögen beträgt 5,4%. Auch bei der Messung mit gesättigter NaJ-Lösung bemerkt man eine Verschiebung der ν_1-Schwingung nach größeren Wellenzahlen.

Die Komponenten der Doppelbande liegen bei 3390 und bei 3200 cm^{-1}. Das Reflexionsvermögen ist bedeutend, auf 8,6%, vermehrt. Die ν_3-Bande erscheint bei 1590 cm^{-1} mit einem Reflexionsvermögen von 6,7%.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse mit den eben genannten Lösungen nochmals zusammengestellt. Neben den Frequenzen der beiden Zweige der Doppelbande ν_1 ist auch der Schwerpunkt der gesamten Bande angegeben, der für die späteren Betrachtungen eine Rolle spielt.

Vergleicht man das Reflexionsvermögen dieser drei Lösungen, die gleiches Kation, aber verschiedenes Anion haben, mit einer charakteristischen Eigenschaft ihrer Anionen, nämlich mit deren Radius, so ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit, die in Fig. 4 dargestellt ist. Für ν_1 ist dabei nur die kurzwellige Komponente berücksichtigt worden, da bei dieser die Abhängigkeit deutlicher zutage tritt.

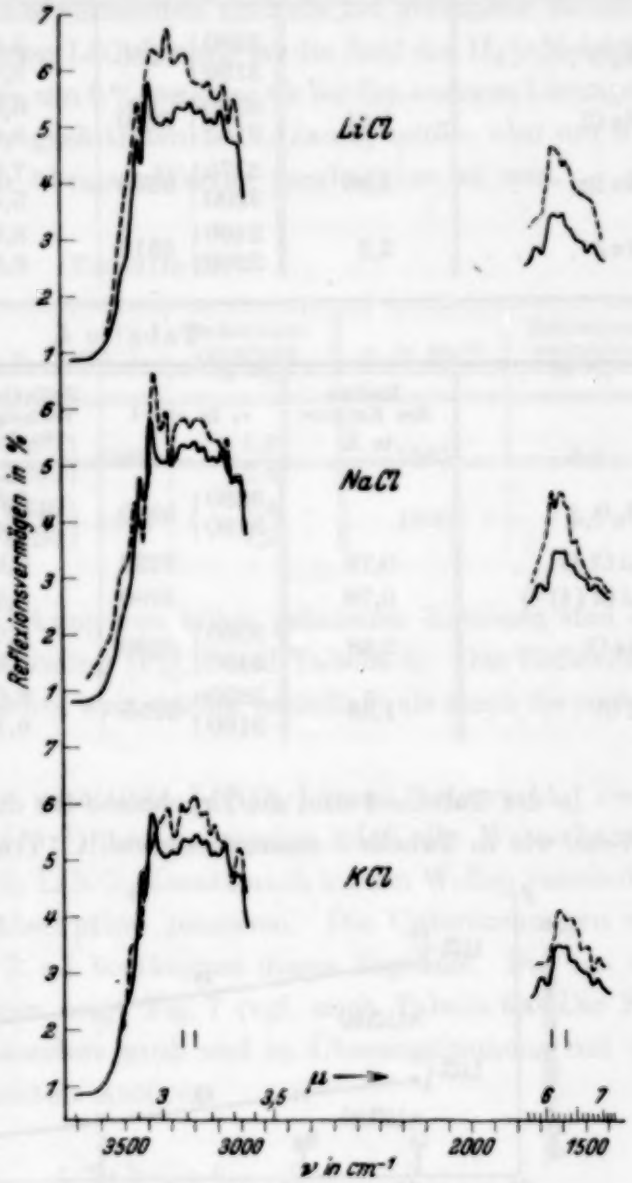


Fig. 5. Das Spektrum der Chloride.
——— Wasser. - - - - - - Lösung.

Um den Einfluß der *Kationen* auf die Grundschwingungen des Wassermoleküls festzustellen, wurden gesättigte Lösungen von LiCl, NaCl und KCl untersucht (vgl. Fig. 5). Da aber die molare Konzentration der gesättigten LiCl-Lösung nach Tabelle 1 sehr verschieden von der der anderen Salze ist, wurde noch eine LiCl-Lösung untersucht, deren molare Konzentration mit den anderen Lösungen besser übereinstimmt. Diese Lösung wird im folgenden als LiCl (4)-Lösung bezeichnet (Fig. 7).

Tabelle 3.

	Radius [1]) des Anions in Å	ν_1 in cm^{-1}		Reflexionsvermögen in %	ν_3 in cm^{-1}	Reflexionsvermögen in %
H_2O		3380 / 3180	3280	5,8 / 5,4	1585	3,5
NaCl . . .	1,81	3360 / 3180	3280	6,6 / 5,8	1620	4,5
NaBr . . .	1,96	3370 / 3200	3300	7,0 / 5,9	1610	5,4
NaJ	2,2	3490 / 3200	3310	8,6 / 6,6	1590	6,7

Tabelle 4.

	Radius des Kations in Å	ν_1 in cm^{-1}		Reflexionsvermögen in %	ν_3 in cm^{-1}	Reflexionsvermögen in %
H_2O		3380 / 3180	3200	5,8 / 5,4	1585	3,5
LiCl [2]) . . .	0,78		3290	6,8	1625	4,7
LiCl (4) [2]) .	0,78		3290	5,8	1580	4,0
NaCl . . .	0,98	3360 / 3180	3280	6,6 / 5,8	1620	4,5
KCl	1,33	3330 / 3180	3255	6,0 / 6,1	1580	4,1

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse für diese Lösungen in der gleichen Weise wie in Tabelle 3 zusammengestellt. Trägt man hier das Reflexionsvermögen der Lösungen in Abhängigkeit von dem Radius des betreffenden Kations auf (Fig. 6), so findet man, daß die gesättigte LiCl-Lösung sich einer

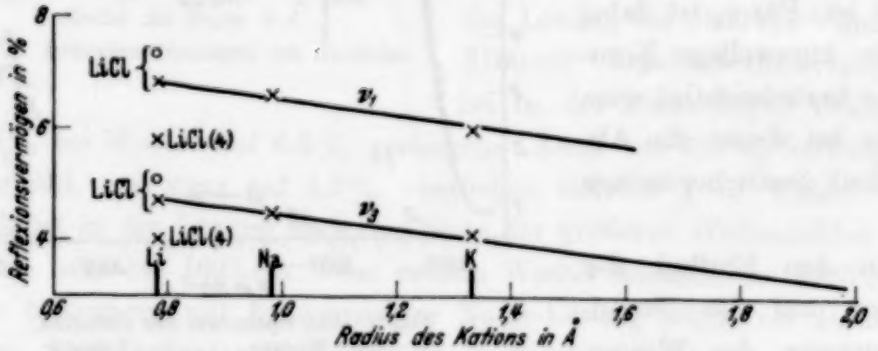


Fig. 6. Das Reflexionsvermögen der Chloride.

[1]) Die Radien sind entnommen aus Müller-Pouillet, Bd. 4, Teil 3, S. 627 (nach Goldschmidt). — [2]) Bei ν_1 ist nur die mittlere Frequenz der Bande angegeben, da die Aufspaltung hier nicht deutlich genug ist.

einfachen linearen Abhängigkeit zwischen diesen Größen besser anpaßt als die LiCl (4)-Lösung. Dies ist aber nur scheinbar der Fall, da man bedenken muß, daß bei einer gesättigten Lösung in der Oberflächeneinheit weniger reflektierende Wassermoleküle vorhanden sind als bei geringerer Konzentration. Im Fall der gesättigten LiCl-Lösung ist die Zahl der H_2O-Moleküle in der Oberflächeneinheit etwa um 8% geringer als bei den anderen Lösungen. Das Reflexionsvermögen der gesättigten LiCl-Lösung müßte also um 8% erhöht werden, um mit den übrigen Werten vergleichbar zu sein.

Tabelle 5.

	Radius des Kations in Å	ν_1 in cm^{-1}		Reflexionsvermögen in %	ν_3 in cm^{-1}	Reflexionsvermögen in %
H_2O		3380 3180	3280	5,8 5,4	1585	3,5
$CaCl_2$ . . .	1,06	3340 3150	3245	7,4 7,3	1600	5,6

Ein Beispiel für die Wirkung von höher geladenen Kationen sind die Messungen mit einer $CaCl_2$-Lösung (Fig. 7 und Tabelle 5). Das Reflexionsvermögen wird durch das Ca-Ion weit stärker beeinflußt als durch die einfach geladenen Kationen.

Schließlich wurde eine gesättigte $LiNO_3$-Lösung untersucht. Beobachtungen von Neunhoeffer[1]) hatten ergeben, daß die Wasserbanden bei 1,45 und bei 1,96 μ durch $LiNO_3$-Zusatz nach kurzen Wellen verschoben werden; dabei wurde in Absorption gemessen. Die Untersuchungen von Suhrmann und Breyer (l. c.) bestätigten dieses Ergebnis. Die von uns gemessenen Reflexionskurven zeigt Fig. 7 (vgl. auch Tabelle 6). Die Frequenzänderung ist hier besonders groß und in Übereinstimmung mit den Resultaten der oben genannten Autoren.

Tabelle 6.

	ν_1 in cm^{-1}		Reflexionsvermögen in %	ν_3 in cm^{-1}	Reflexionsvermögen in %
H_2O	3380 3180	3280	5,8 5,4	1585	3,5
$LiNO_3$ . . .	3440 3250	3350	6,8 5,6	1615	3,8

[1]) M. Neunhoeffer, Phys. ZS. **33**, 439, 1932.

5. Der Einfluß des Depolymerisations- und des Hydratationszustandes der Lösungen auf die Eigenschwingungen des Wassers. Bevor auf die Deutung der Ergebnisse eingegangen wird, sollen einige der Resultate von Suhrmann und Breyer kurz besprochen werden. Wie schon oben gesagt, haben die genannten Autoren die Änderung des Absorptionsspektrums von Wasser durch Salzzusatz im Gebiet von 0,8 bis 2,3 μ untersucht. Sie beobachteten eine Verlagerung der Wasserbanden nach kurzen oder langen Wellen und eine Änderung des Absorptionsvermögens. Zur Erklärung werden zwei Dissoziationseffekte herangezogen, die *Depolymerisation* der Wassermoleküle durch die Ionen und die *Hydratation* der Ionen der gelösten Salze.

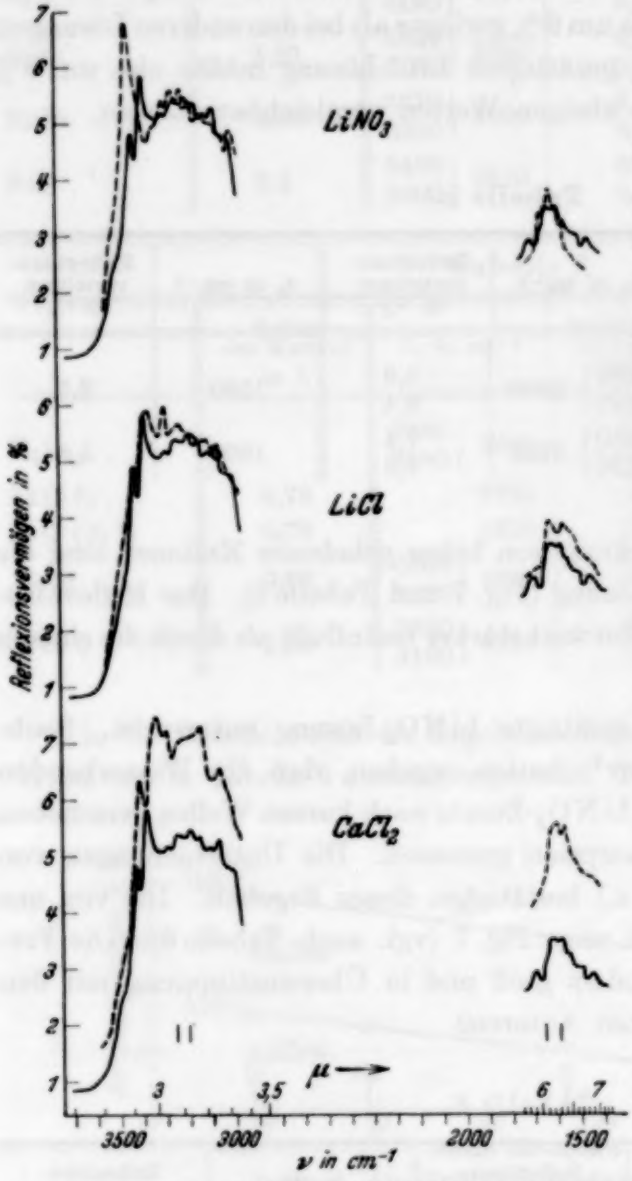


Fig. 7. Das Spektrum verschiedener Lösungen. ——— Wasser. - - - - - - Lösung.

Man nimmt an, daß das Wasser ein Gemisch von Einfach- und Mehrfachmolekülen des Typus $(H_2O)_n$ ist ($n = 1$ bis 3), deren Konzentration stark temperaturabhängig ist in dem Sinne, daß bei höherer Temperatur weniger Mehrfachmoleküle vorhanden sind. Die Annahme, daß die durch die Ionen der gelösten Salze hervorgerufene Depolymerisation des Wassers Einfluß auf das ultrarote Spektrum hat, wird nahegelegt durch ein ähnliches Verhalten des Wasserspektrums bei höheren Temperaturen. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption[1]) ergaben nämlich

[1]) J. R. Collins. Phys. Rev. **26**, 771, 1925.

eine Verlagerung der Wasserbanden nach kürzeren Wellen bei zunehmender Temperatur. Durch die *Depolymerisation* der Wassermoleküle kann diese Verschiebung der Wasserbanden zwanglos gedeutet werden: Die Schwingungen der polymerisierten Moleküle haben wegen der größeren Masse eine kleinere Frequenz als die des Einzelmoleküls; bei höherer Temperatur, bei der die Zahl der Einzelmoleküle zunimmt, muß also tatsächlich eine Frequenzverschiebung nach höheren Frequenzen bzw. kleineren Wellenlängen stattfinden, wie sie auch beobachtet wurde. Mit dieser Verlagerung ist Vergrößerung des maximalen Absorptionsvermögens verbunden, da die Einzelmoleküle weniger stark gedämpft sind als die Mehrfachmoleküle. Da Suhrmann und Breyer gleichfalls bei einigen Salzlösungen eine Verschiebung der Wasserbanden nach kürzeren Wellen und Erhöhung des Absorptionsvermögens fanden, so konnten sie den Salzionen tatsächlich die gleiche depolymerisierende Wirkung zuschreiben, wie sie durch Temperaturerhöhung hervorgerufen wird.

Durch die elektrischen Felder, die bei der Bildung der Ionen in der Lösung entstehen, können aber bekanntlich die Eigenschaften der Wassermoleküle und damit auch die Ultrarotabsorption der Lösung noch in anderer Weise geändert werden: Es wird eine Anlagerung der Wassermoleküle an die Ionen erfolgen — *Hydratation* —, da ja das Wassermolekül selbst polaren Charakter hat. Suhrmann und Breyer schreiben dem Hydratationseffekt eine Verlagerung der Wasserbanden nach längeren Wellen zu. In Tabelle 7 ist für die uns interessierenden Ionen als Maß der Hydratation die relative Anzahl von Wassermolekeln angegeben, die sich an das betreffende Ion anlagern[1]). Jedes Ion wirkt nun im allgemeinen gleichzeitig depolymerisierend und hydratisierend, nur sind diese beiden Effekte verschieden stark bei den einzelnen Ionen.

Tabelle 7. Zahl der an ein Ion gelagerten H_2O-Moleküle.

Li	Na	K	Ca	Cl	Br	J
12,6	7,4	4,1	12,1	3,0	2,1	3,7

Es erhebt sich nun die Frage, wie mit der Annahme dieser beiden Effekte die Ergebnisse der vorliegenden Messungen zu deuten sind. Dabei sollen die Reihen der Alkalichloride (Li Cl, Na Cl, K Cl) und der Halogensalze (Na Cl, Na Br, Na J) betrachtet werden. Im besonderen soll versucht werden, das verschiedene Verhalten der beiden Grundfrequenzen an Hand der Schwingungsform zu erklären.

[1]) Vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. XII. 1. Teil. S. 362.

Zum bequemeren Vergleich der H_2O-Grundfrequenzen in den verschiedenen Lösungen sind in Fig. 8 auf der Wellenzahlenskale die Schwerpunkte der Grundbanden in reinem Wasser und in den Salzlösungen markiert. Die Pfeile in Fig. 8 weisen immer in Richtung wachsender Ionenradien.

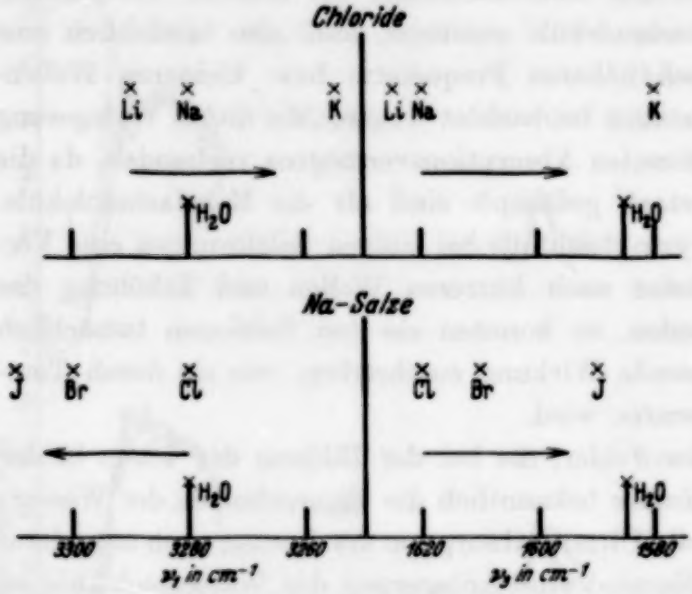


Fig. 8. Die Verschiebung der Banden der Lösung gegen Wasser.
(Die Pfeile weisen in Richtung wachsender Ionenradien.)

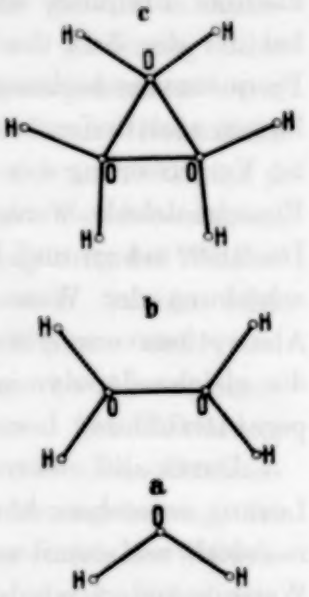


Fig. 9. Mehrfachmoleküle des Wassers.

Bei der Deutung sind ferner noch die Fig. 4 und 6 zu berücksichtigen, die die Zunahme des Reflexionsvermögens in den Lösungen darstellen.

Betrachten wir im einzelnen zunächst die Verhältnisse bei den *Kationen* (Li, Na, K). Nach Rao[1]) können im Wasser Moleküle von der in Fig. 9 angedeuteten Gestalt angenommen werden.

Der Vorgang der Depolymerisation besteht bei den Kationen darin, daß sie das Bestreben haben, sich an das negative O-Ion anzulagern, wozu aber die Mehrfachmoleküle gesprengt werden müssen. Das kleine Li-Ion hat nun wegen der entsprechend größeren Feldstärke eine stärkere sprengende Wirkung als die größeren Na- und K-Ionen, schafft also mehr Einzelmoleküle. Demgemäß muß die Frequenz in der Li-Lösung am größten sein, verglichen mit den Na- bzw. K-Lösungen. Das ist, wie Fig. 8 zeigt, tatsächlich für beide Banden der Fall. Wir können aber noch mehr über die Frequenzverschiebung aussagen, wenn wir die Schwingungsform der beiden Grundfrequenzen betrachten, die in Fig. 10 dargestellt ist. Da in den Mehrfachmolekülen die einzelnen Molekeln durch die O-Atome verbunden sind,

[1]) J. R. Rao, Phil. Mag. **17**, 1113, 1934.

wird die Polymerisation und dementsprechend auch die Depolymerisation einen wesentlich größeren Einfluß auf die „Parallelschwingung" ν_3 haben als auf die „Senkrechtschwingung" ν_1; denn die Bindungskräfte wirken ja hauptsächlich in bzw. nahezu in der Richtung der Symmetrieachse des Moleküls. Man wird also erwarten dürfen, daß die ν_3-Bande eine größere Verschiebung nach der Seite der höheren Frequenzen zeigt als die ν_1-Schwingung, was ebenfalls nach Fig. 8 der Erfahrung entspricht[1]).

Wir müssen nun noch die Einwirkung der Hydratation in Rechnung setzen: Die Anlagerung der Wassermolekeln an die Ionen muß eine Verschiebung nach langen Wellen zur Folge haben, die wegen der größeren Masse des K-Ions bei diesem am größten ist. Die relative Lage der Banden bleibt also beim Vergleich der verschiedenen Ionen die gleiche, wie sie schon durch die Depolymerisation bedingt war.

Während bisher nur die relative Lage der Lösungsbanden zueinander betrachtet wurde, kommt es für die Verschiebung gegenüber reinem Wasser nun darauf an, ob Depolymerisation oder Hydratation überwiegen. Nach Ausweis der Fig. 8 ist eine langwellige Verschiebung der Lösungsbanden im wesentlichen nur bei ν_1 zu beobachten. Das ist erklärlich, da ja, wie oben gesagt, bei ν_3 die Depolymerisation einen stärkeren Einfluß ausüben wird als bei ν_1, so daß nur bei ν_1 die Hydratation sichtbar zur Auswirkung gelangt, während bei ν_3 der frequenzvermindernde Einfluß der Hydratation durch den frequenzvermehrenden der Depolymerisation mehr als ausgeglichen wird.

Die Größe der Verschiebung nach langen Wellen ist bei uns durch die *Masse* der angelagerten Ionen bedingt, während Suhrmann und Breyer für die von ihnen beobachtete Verschiebung (bei den Kombinationsfrequenzen 1,45 und 1,96 μ) die *Anzahl* der das Ion umgebenden Wassermolekeln verantwortlich machen; denn sie finden, wie Fig. 11 zeigt, in der die Suhrmannschen Ergebnisse analog zu Fig. 8 dargestellt sind, bei der LiCl-Lösung die kleinste Frequenz. Bei den von uns untersuchten Grundschwingungen dagegen ist die *Anzahl* der Wassermolekeln anscheinend ohne Bedeutung.

Auch für die Erhöhung des Reflexionsvermögens ist in der Hauptsache die Depolymerisation verantwortlich, was, wie schon angedeutet, dadurch zu erklären ist, daß die Einzelmoleküle weniger gedämpft schwingen als

---

[1]) Es sei noch darauf hingewiesen, daß die oben zitierte Schaefersche Deutung der Aufspaltung von ν_1 als Assoziationseffekt durch die Tatsache gestützt wird, daß die Aufspaltung bei der LiCl-Lösung undeutlich wird, was als Folge der Depolymerisation aufgefaßt werden könnte.

die polymerisierten Wassermolekeln. Dementsprechend müßte die LiCl-Lösung das höchste Reflexionsvermögen aufweisen, da das kleine Li-Ion ja am stärksten depolymerisieren soll. Das ist nun zwar für die gesättigte LiCl-Lösung der Fall, nicht aber für die LiCl (4)-Lösung, die mit den übrigen vergleichbare molare Konzentration besitzt. Hier könnte vielleicht die auch von Suhrmann herangezogene Tatsache von Bedeutung sein, daß das Li-Ion nach Tabelle 7 eine so große *Zahl* von Molekeln anzieht, daß diese

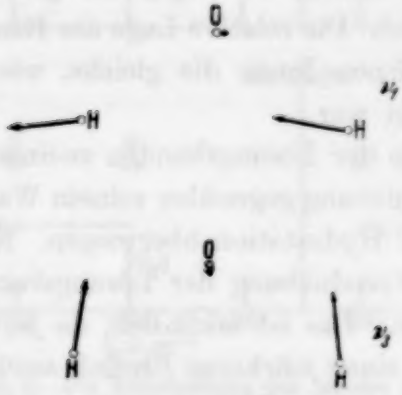


Fig. 10. Schwingungsformen des H_2O-Moleküls.

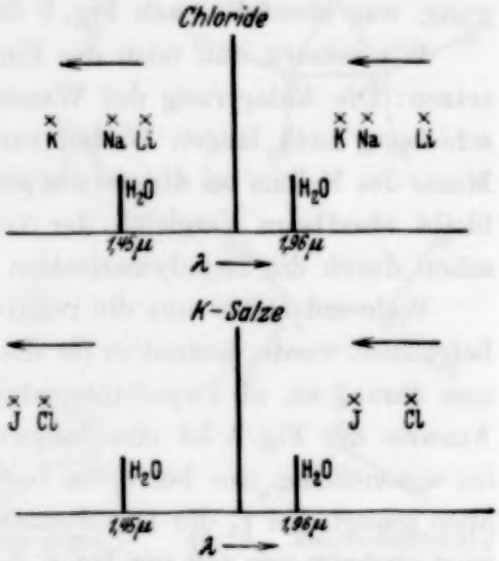


Fig. 11. Die Lösungsbanden bei Kombinationsfrequenzen nach Suhrmann.

Hydratation wieder stark dämpfend wirkt, also das Reflexionsvermögen herabsetzt, ohne daß damit wegen der nur kleinen Masse des angelagerten Li-Ions eine merkliche Frequenzerniedrigung eintreten muß.

Die Tatsache, daß die gesättigte LiCl-Lösung ein größeres Reflexionsvermögen besitzt als die ungesättigte, obgleich sowohl die Anzahl der Einzelmoleküle als auch die der hydratisierten Ionen gestiegen sein muß, zeigt an, daß die beiden Effekte von der Konzentration in verschiedener Weise abhängen müssen.

Auch bei den *Anionen* Cl, Br, J ist für die Verlagerung der ν_1-Schwingung vor allem die depolymerisierende Wirkung verantwortlich. Das ist schon dadurch verständlich, daß nach Tabelle 7 die Hydratation der Anionen an sich verhältnismäßig klein ist. In Übereinstimmung mit der aus Fig. 4 folgenden Tatsache, daß das J-Ion die stärkste depolymerisierende Wirkung unter den Anionen aufweist (höchstes Reflexionsvermögen), ist auch die Frequenz der ν_1-Schwingung in der NaJ-Lösung am größten (Fig. 8).

Es ist besonders bemerkenswert, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Kationen hier das größte Ion am stärksten depolymerisiert. Dieser

Unterschied dürfte damit zusammenhängen, daß die Kationen das H_2O-Molekül von innen sprengen, was für das kleinste Ion am besten möglich ist, während die Anionen, die sich an die positiven H-Ionen anlagern, von außen einwirken müssen, so daß hier sehr wohl die größere Oberfläche wirksamer sein könnte.

Bei der ν_3-Schwingung verhält sich das Reflexionsvermögen genau so wie bei ν_1, d. h. die KJ-Lösung reflektiert am stärksten, was wieder auf die starke Depolymerisation des J-Ions zurückzuführen ist. Auch bezüglich der Frequenzverschiebung bemerkt man, daß *sämtliche* Lösungsbanden nach kleineren Wellenlängen verschoben sind, wieder im Einklang mit der Annahme starker Wirkung der Depolymerisation. Schwierig ist es aber zu erklären, warum hier nicht die Jodidbande die größte Frequenz hat, wie es nach ihrem Reflexionsvermögen zu erwarten wäre. Möglicherweise muß man auch hier die Hydratation zur Erklärung heranziehen, obwohl diese nach Tabelle 7 bei den Anionen nur sehr schwach ist. Die außerordentlich große Masse des J-Ions in Verbindung damit, daß ν_3 als Parallelschwingung durch angelagerte Massen stärker beeinflußt wird als ν_1, könnte vielleicht bewirken, daß schon bei nur wenigen angelagerten Molekülen die Hydratation sich stark bemerkbar macht.

Die Deutung unserer Ergebnisse basiert auf der Annahme, die oben näher begründet wurde, daß die Bande bei 3 μ einheitlich als ν_1 aufzufassen sei. Unsere Deutung bleibt aber im wesentlichen auch dann noch gültig, wenn man nur den kurzwelligen Teil der Bande der Schwingung ν_1 zuschreibt und den langwelligen als ν_2 deutet, wobei die Intensität der an sich schwachen ν_2-Bande durch besondere Ursachen, etwa Quasiresonanz mit $2\nu_3$ erhöht sein müßte. Es bleiben auch dann alle für ν_1 geltenden Schlüsse bestehen, da das Verhalten des kurzwelligen Teils in der Hauptsache mit dem der ganzen Bande übereinstimmt. Der dann als ν_2 zu deutende langwellige Teil zeigt nur geringen Einfluß der Depolymerisation und Hydratation, bei den Kationen sogar praktisch überhaupt keinen. Das letztere wäre ohne weiteres verständlich, da die Frequenz der nahezu inaktiven Schwingung von der Zentralmasse nicht abhängt.

Wenn durch diese Überlegungen zwar die Beobachtungen qualitativ in einigermaßen plausibler Weise gedeutet erscheinen, so darf man sich doch nicht verhehlen, daß über die quantitative Art des Mit- und Gegeneinanderwirkens von Depolymerisation und Hydratation noch zu wenig bekannt ist, so daß die Einzelheiten weiterer Untersuchung bedürfen.

Vergleicht man die von uns an den Grundfrequenzen erhaltenen Resultate mit denen von Suhrmann und Breyer bei Kombinationsschwin-

gungen (vgl. Fig. 11), so zeigt sich, daß dort die Wirkung der beiden Effekte auf die Lage der Banden sich von der von uns beobachteten wesentlich unterscheidet. Da eine modellmäßige Deutung bei den von Suhrmann und Breyer hauptsächlich untersuchten Kombinationsbanden $\nu_1 + \nu_2$ (1,45 μ) und $\nu_1 + \nu_3$ (1,96 μ) nicht möglich ist, muß diese Diskrepanz vorläufig ungeklärt bleiben. Immerhin ist bemerkenswert, daß gerade für $\nu_1 + \nu_2$, also für die Kombination von ν_1 mit der fast inaktiven Schwingung, wenigstens im Fall der Anionen zu ν_1 qualitativ analoge Ergebnisse erhalten werden.

Wenn auch in einigen Einzelheiten die Deutung der Beobachtungen bei den Grundfrequenzen wesentlich anders durchgeführt werden mußte als bei den Kombinationsfrequenzen, so hat sich doch bei beiden die Unterscheidung zwischen einem Depolymerisationseffekt und einem Hydratationseffekt fruchtbar erwiesen[1]).

6. Zusammenfassung. Es werden die Ergebnisse der Untersuchung des Reflexionsvermögens von Wasser und einigen Salzlösungen bei 3 und bei 6 μ mitgeteilt. Diese Grundschwingungen ν_1 und ν_3 des Wassermoleküls sind in den Lösungen gegenüber reinem Wasser verlagert; das Reflexionsvermögen wird erhöht. Die Annahme einer depolymerisierenden und hydratisierenden Wirkung der Ionen auf die H_2O-Moleküle erklärt diese Veränderungen. Bei den Kationen wächst sowohl die Depolymerisation als auch die Hydratation mit fallendem Ionenradius stark an. Die Anionen zeigen geringe Hydratation, die depolymerisierende Wirkung nimmt mit dem Ionenradius zu. Der Einfluß dieser beiden Effekte auf die Reflexionsbanden ist je nach der Schwingungsform der beiden Grundfrequenzen in charakteristischer Weise verschieden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, wir für sein großes Interesse und die Unterstützung der Arbeit herzlich danken. Für eine wertvolle Diskussion mit Herrn Prof. Dr. Suhrmann danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst. Ferner schulden wir der Helmholtz-Gesellschaft Dank, aus deren Mitteln ein Teil der Apparatur beschafft wurde.

Breslau, im Mai 1935.

[1]) Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei bemerkt, daß bei Suhrmann unter Depolymerisation*seffekt* eine komplexe Erscheinung zu verstehen ist, die schon ihrerseits durch ein Gegeneinanderwirken von reiner Depolymerisation und einem „Zusammentreten" der Wassermoleküle gekennzeichnet ist.

Untersuchungen über die Polarisation von Streustrahlung.

Teil I. Rayleigh-Strahlung.

Von **S. M. Mitra** in Dacca (Indien).

(Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

Es wird eine eingehende Untersuchung über die Polarisationsdispersion in Flüssigkeiten angestellt. Dabei findet sich, daß eine Dispersion nicht vorhanden ist. Bei Rayleigh-Streuung tritt negative Polarisation, wie sie so oft in der durch gelöste Farbstoffe ausgesandten Fluoreszenzstrahlung beobachtet ist, nicht auf.

Einleitung. Es ist allgemein bekannt, daß das von einer Flüssigkeit senkrecht zum einfallenden Strahl gestreute Licht immer unvollständig polarisiert ist. Dagegen ist noch nicht endgültig festgestellt, ob die Polarisation für alle Wellenlängen des einfallenden Strahles dieselbe ist. Die Ansichten, zu denen die verschiedenen Beobachter hierüber gelangt sind, widersprechen einander mehr oder weniger. Als erster hat Krishnan[1]) darüber Untersuchungen angestellt; er verwendete Sonnenlicht, das durch entsprechend gefärbte Gläser gefiltert war und fand, daß die Polarisation keine starke Abhängigkeit von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung zeigt. Später hat Krishnamurti[2]) einige Flüssigkeiten untersucht und in allen Fällen eine beträchtliche Änderung der Depolarisation mit der Wellenlänge gefunden. Beim Übergang von Gelb zu kürzeren Wellenlängen geht die Depolarisation zunächst auf ein Minimum zurück, um dann schnell anzusteigen. Die Gegend, in der dieses Minimum des Depolarisationsfaktors auftritt, ist praktisch für alle von ihm untersuchten Flüssigkeiten dieselbe. Daraufhin wiederholte Krishnan[3]) seine Untersuchung mit Sarkar nach einer Methode, die im Prinzip eine Verbesserung seiner früheren Methode darstellt. Sie zeigten, daß der Depolarisationsfaktor für flüssiges Benzol praktisch denselben Wert über den Wellenlängenbereich 5700 bis 3126 Å hat, im Gegensatz zu dem Ergebnis von Krishnamurti. Angesichts dieser widersprechenden Ergebnisse schien es wünschenswert, eine ins einzelne gehende Untersuchung über die Dispersion für die Polarisation des Lichtes, das in Flüssigkeiten gestreut wird, so weit zu treiben, wie die Durchlässigkeit der Flüssigkeit es gestattet. Auch lohnt es sich vielleicht, bei dem jetzigen Zustand der Dinge zuzusehen, wo überhaupt *negative*

[1]) K. S. Krishnan, Phil. Mag. **50**, 697, 1925. — [2]) P. Krishnamurti, „Calcutta University Thesis". — [3]) K. S. Krishnan u. A. Sarkar, Ind. Journ. Phys. **6**, 193, 1931.

Polarisation der Rayleigh-Strahlung auftritt — eine Erscheinung, die so oft für die Fluoreszenzstrahlung von gelösten Farbstoffen, die mit den Wellenlängen 3131 bis 26 Å bestrahlt werden, gefunden wurde[1]). Die vorliegende Arbeit liefert einen Bericht hierüber für Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Versuchsanordnung. Der Versuch wurde in einem wie ein Horn geformten Kreuzrohr der üblichen Art angestellt. Dies Rohr war vermittelst eines weiten Glasrohres mit einem großen Gefäß verbunden, in das die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht wurde. Dann wurde ausgepumpt und abgeschmolzen. Die Flüssigkeit wurde langsam in das Untersuchungsrohr destilliert. Nachdem das Destillat in das Vorratsgefäß zurückgebracht war, wurde wiederum destilliert. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorganges bekam man eine reine Flüssigkeit, die völlig frei von Staubteilchen war.

Für den Schwefelkohlenstoff verbanden wir das Untersuchungsrohr mit einer Destillationskolonne, wie sie in unserem Laboratorium von Pal und Sen Gupta[2]) benutzt worden war. Alle fünf Minuten wurde die Flüssigkeit aus dem Untersuchungsrohr in den Destillationsapparat gebracht und frisch destillierte Flüssigkeit während der Aufnahmen in das Kreuzrohr destilliert.

Von einem Quecksilberbogen fällt ein enger horizontaler Lichtstrahl durch die Flüssigkeit. In den Weg des unter rechtem Winkel gestreuten Lichtes wird das Doppelbildprisma gebracht und so justiert, daß es die Strahlen, von denen es durchlaufen wird, in einer senkrechten Ebene ablenkt. Direkt dahinter befindet sich das Nicol und dahinter eine Linse, die die beiden Bilder der Lichtspur aus der Mitte der Untersuchungsröhre, die durch das Doppelbildprisma entstehen, auf den Spalt des Spektrographen abbildet. Die beiden Bilder fallen nun natürlich eines oberhalb des anderen quer über die Spalthöhe und entsprechen Schwingungen des gestreuten Lichtes, die ursprünglich vertikal bzw. horizontal waren. Bei der Aufnahme eines Spektrogramms erscheint auf der Platte je ein getrenntes Paar von Lichtspuren für jede einfallende Wellenlänge. Durch passende Drehung des Nicols können die beiden Spuren für jede gegebene Quecksilberlinie auf gleiche Schwärzungsdichte auf der photographischen Platte gebracht werden (wobei die Gleichheit der Dichte durch Mikrophotometeraufnahmen geprüft wird), woraus sich die Depolarisation des gestreuten Lichtes für die betreffende Wellenlänge berechnen läßt. Auch

[1]) S. M. Mitra, Ind. Journ. Phys. **8**, 171, 1933; **8**, 145, 1934. — [2]) N. C. Pal und P. N. Sen Gupta, ebenda **5**, 609, 1930.

wurden Messungen mit einem einzelnen Nicol und einem Spektrographen ausgeführt, der vorher auf seine Polarisation geeicht worden war.

Unter den wesentlichsten Fehlerquellen, die in der folgenden Untersuchung berücksichtigt wurden, mögen die folgenden erwähnt werden. Die wichtigste unter ihnen ist die Forderung, daß die Beobachtung genau senkrecht zum einfallenden Strahl geschieht. Das wird dadurch sichergestellt, daß die Arme des Kreuzrohres rechtwinklig zueinander angeordnet werden, daß innen passende Blenden angebracht werden und daß die Bogenlänge durch eine Blende begrenzt wird. Die Beobachtung sollte genau im Brennpunkt geschehen. Etwas diesseits oder jenseits davon wird der Strahl, der hier konvergent oder divergent ist, die Depolarisation nicht unter genau 90^0, sondern bei einem Winkel geben, der größer oder kleiner als 90^0 ist, was natürlich größere Depolarisation liefert. Das ließ sich durch die Wahl einer Linse mit relativ langer Brennweite vermeiden, wenn man noch genügend Sorge dafür trug, daß der Teil der Spur in der Flüssigkeit, dessen Bild auf den Spalt geworfen wird, genau der Brennebene der den einfallenden Strahl kondensierenden Linse entspricht und daß schließlich durch passende Anordnung alle Möglichkeiten äußerer Beleuchtung vermieden wurden. Für die vorliegende Untersuchung wählten wir mit Absicht einen engen Spalt, wofür der Grund aus dem folgenden klar werden wird.

Beziehung der Rayleigh-Strahlung zu anderen Streuvorgängen. Wird ein monochromatischer Lichtstrahl durch ein durchlässiges Medium geschickt und die Streustrahlung mit einem Spektroskop untersucht, so zeigt sich, daß sie außer der Rayleigh-Strahlung von der Frequenz des einfallenden Lichtes auch verschiedene Raman-Strahlungen enthält: Raman-Linien der Schwingung, die durch Kombination der einfallenden Frequenz mit der Schwingungsfrequenz der Moleküle entstehen, Raman-Linien der Rotation, die der entsprechenden Kombination mit den Rotationsfrequenzen der Moleküle entsprechen, und schließlich Rotationsschwingungslinien, die aus einer Kombination beider entstehen. Die Gesamtintensität der Ramanschen Schwingungslinien beträgt nur einen kleinen Bruchteil der Intensität der klassisch gestreuten Strahlung, und da diese Linien in derselben Richtung wie die klassische Strahlung polarisiert sind, wird ihre Beimischung keinen großen Einfluß haben. Dagegen ist die Gesamtintensität der Rotationslinien nicht klein, und sie liegen so nahe bei den Rayleigh-Linien und sind so weitgehend entpolarisiert, daß ihr Einfluß bei einer Überlagerung beträchtlich sein wird. So ist es von äußerster Wichtigkeit, bei der Messung der Polarisation der Rayleigh-Strahlung die Rotationslinien von den klassischen Linien zu trennen. Daher muß zur Bestimmung des Polarisations-

zustandes der klassischen Linien der Spektrographenspalt einigermaßen eng gewählt werden, damit keine nennenswerten Mengen der begleitenden Rotationsstreuung mit gefaßt werden. Ist dagegen der Spalt sehr weit, so wird das gefundene Ergebnis sich auf die Gesamtstreuung beziehen. Man kann den so entstehenden Fehler leicht durch einen Blick auf Tabelle 1 abschätzen; diese Tabelle gibt die Polarisation der gestreuten Strahlung des Benzols mit weitem und engem Spalt.

Tabelle 1*). Benzol, 4358 Å. Depolarisation der gestreuten Strahlung.

	Weiter Spalt	Enger Spalt
$\varrho = \frac{\text{Schwache Komponente}}{\text{Starke Komponente}}$	0,42	0,32

Ergebnisse. Im folgenden bringen wir die Depolarisation der klassisch gestreuten Strahlung für Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ein Blick auf die Tabellen 2 und 3 zeigt, daß die Depolarisation praktisch für alle untersuchten Wellenlängen dieselbe ist.

Tabelle 2*).

Wellenlänge in Å	6363 [1]	5490	5769	5461	4358	4047	3650
$\varrho = \frac{\text{Schwache Komponente}}{\text{Starke Komponente}}$	0,32	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32
**Wellenlänge in Å . . . . . **	**3341**	**3132**	**3126**	**3021**	**2964**	**2925**	**2893**
$\varrho = \frac{\text{Schwache Komponente}}{\text{Starke Komponente}}$	0,32	0,31	0,32	$0{,}30_5$	0,31	0,32	0,32

Tabelle 3*).

Wellenlänge in Å	5769	5461	4358	4047
$\varrho = \frac{\text{Schwache Komponente}}{\text{Starke Komponente}}$	0,51	0,52	0,52	0,52

Gesamtintensität des Rotationszweiges. Aus den Messungen der Depolarisation durch die Flüssigkeit mit engem und weitem Spalt können wir uns hier eine Vorstellung von dem Intensitätsverhältnis vom Rotationsanteil zur Rayleigh-Strahlung machen. Wir wollen mit Z die starke vertikale, mit X die schwache horizontale Komponente bezeichnen. Dann ist das gesuchte Verhältnis p durch die Beziehung

$$p = \frac{I_Z\,(\text{Raman}) + I_X\,(\text{Raman})}{I_Z\,(\text{Rayleigh} + I_X\,(\text{Rayleigh})}$$

[1]) Hier wurde ein Zn-Bogen benutzt. — *) Temperatur: 30° C.

gegeben. Bedeuten ϱ_w und ϱ_e die Werte der Depolarisation der gestreuten Strahlung mit weitem und engem Spalt, so haben wir

$$\varrho_e = \frac{I_X\,(\text{Rayleigh})}{I_Z\,(\text{Rayleigh})}$$

und

$$\varrho_w = \frac{I_X\,(\text{Rayleigh}) + I_X\,(\text{Rotation Raman})}{I_Z\,(\text{Rayleigh}) + I_Z\,(\text{Rotation Raman})}.$$

Machen wir nun die Annahme

$$\frac{I_X\,(\text{Rotation Raman})}{I_Z\,(\text{Rotation Raman})} = \frac{6}{7},$$

so läßt sich leicht zeigen, daß

$$p = \frac{13\,(\varrho_w - \varrho_e)}{(6 - 7\,\varrho_w)\,(\varrho_e + 1)} \tag{1}$$

ist. Setzen wir die Werte der Tabelle 1 für ϱ_w und ϱ_e ein, so ergibt sich p zu $0{,}32_5$. Das gibt uns das Verhältnis der Gesamtintensität des Rotationszweiges zu der der Rayleigh-Strahlung unter der Annahme, daß die erstere bei unpolarisiertem Primärstrahl eine Depolarisation von $^6/_7$ besitzt.

Anomale Polarisation bei der Lichtstreuung. Gleichzeitig mit den vorliegenden Versuchen wurde eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um festzustellen, ob es noch bisher unbekannte Erscheinungen im Polarisationszustand des von einer Flüssigkeit gestreuten Lichtes gibt. Zu diesem Zweck schickten wir einen Strahl polarisierten Lichtes durch eine staubfreie Flüssigkeit und photographierten die Spur durch ein Doppelbildprisma. Sorgfältige Untersuchung mit einem Mikrophotometer zeigte, daß die beiden Spuren gleich intensiv waren, wenn der einfallende Strahl so polarisiert war, daß der elektrische Vektor in der Beobachtungsrichtung für die Streustrahlung lag. Anomale Polarisation scheint daher bei der Lichtstreuung nicht aufzutreten.

Weitere Untersuchungen über die Polarisation der in festem und gasförmigem Benzol gestreuten Strahlung laufen und werden zu gegebener Zeit veröffentlicht werden.

Zum Schluß ist es mir ein besonderes Vergnügen, Herrn Prof. S. N. Bosu für sein freundliches Interesse an meiner Arbeit und den Herren B. N. Mitra und S. S. Mehta für Hilfe in verschiedener Hinsicht zu danken.

Dacca, (Bengal, Indien), Physics Laboratory.

Über die longitudinale Lichtstreuung in Flüssigkeiten.

Von **S. M. Mitra** in Dacca (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

Die von Plotnikow und seinen Mitarbeitern angestellten Versuche über die longitudinale Streuung des Lichtes in Flüssigkeiten werden wiederholt. Es ergibt sich, daß der von ihnen gefundene Effekt nicht von den streuenden Flüssigkeitsmolekülen stammt, sondern wahrscheinlich auf Verunreinigungen ihrer Flüssigkeiten zurückzuführen ist.

Einleitung. Vor einigen Jahren haben Plotnikow und Splait[1]) beobachtet, daß, wenn ein enger Lichtstrahl durch eine Flüssigkeitssäule geschickt und auf einer photographischen Platte aufgenommen wird, außer dem zentralen Lichtfleck des unabgelenkten Strahles ein kreisförmiger Hof um diesen Fleck entsteht. Diese longitudinale Lichtstreuung stellt nach den Verfassern eine allgemeine Erscheinung dar, die fast alle Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische wie Alkohol, Essigsäure, Glycerin, Wasser, Ricinusöl usw. aufweisen. Zur Erklärung dieser Beobachtungen nehmen sie an, daß ungeheure Molekülzusammenballungen existieren, deren Größe der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar sein soll.

In einer späteren Mitteilung[2]) haben Plotnikow und Nishigishi über das periodische Verhalten der longitudinalen Lichtstreuung berichtet. Sie untersuchten die longitudinale Streuung in Wasser und wässerigen Lösungen, indem sie das Licht eines Kohlebogens durch einen kubischen Trog schickten und photographierten, wobei sie alle Minute je 2 Sekunden lang belichteten. Der in Millimetern gemessene Durchmesser des Kreises, der dieselbe Schwärzung hat wie eine schwach geschwärzte Eichplatte, wird als Maß der Streuung benutzt. Sie fanden, daß für Wasser und einige wässerige Lösungen die Streuung periodisch ist. Beim Wasser schreiben sie diesen Effekt der periodischen Bildung und Auflösung von Komplexen aus Wassermolekülen zu; diese Komplexe sollen durch Assoziation der Moleküle infolge der vorhandenen unabgesättigten Valenzen des Sauerstoffatoms gebildet werden.

Da nun diese Annahme großer Molekülanhäufungen bei den untersuchten Flüssigkeiten schwer vorstellbar erscheint, wurde es besonders beim Wasser als wünschenswert empfunden, diese Untersuchung mit allen den Vorsichtsmaßregeln zu wiederholen, die bei derartigen Versuchen über Lichtstreuung wesentlich sind.

---

[1]) J. Plotnikow u. L. Splait, Phys. ZS. **31**, 369, 1930. — [2]) J. Plotnikow u. S. Nishigishi, ebenda **32**, 434, 1931.

Versuchsverfahren und Ergebnis. Die bei dieser Untersuchung benutzte Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe, wie sie von Plotnikow und seinen Mitarbeitern benutzt wurde, mit dem Unterschied, daß an Stelle des Kohlebogens ein Quecksilberbogen verwendet wurde. Das aus zwei kleinen koaxialen Öffnungen W_1 und W_2 (Fig. 1) austretende Licht einer Quecksilberbogenlampe wurde durch ein Linsensystem L parallel gemacht. Nach-

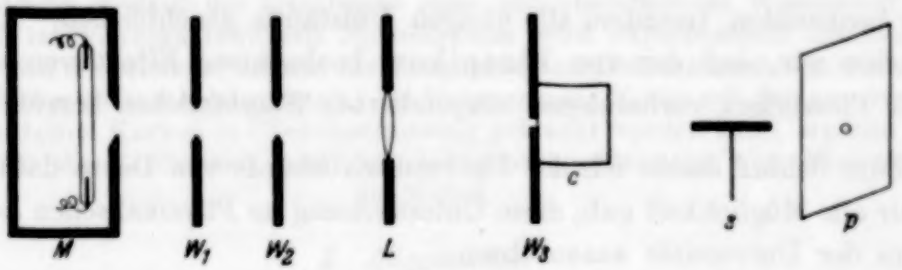


Fig. 1.

dem dieser parallele Strahl durch eine weitere kreisförmige Öffnung W_3 vom Durchmesser 2,5 mm gegangen war, fiel er in die Flüssigkeitssäule (Wasser), die sich in einem sorgfältig gereinigten rechteckigen Trog mit der Kantenlänge 10 cm befand. Das hindurchgelassene Licht wurde auf der Platte P photographiert, nachdem der Primärstrahl durch einen undurchsichtigen Schirm (Kohlestab) ausgeblendet war. Fig. 1 gibt die Skizze der benutzten Versuchsanordnung.

Fig. 2.

Benutzt man ganz gewöhnliches Wasser (aus der Wasserleitung des Laboratoriums), so zeigt die Aufahme den von Plotnikow und seinen Mitarbeitern gefundenen hellen Hof. Fig. 2 gibt diese Aufnahme wieder. Wir haben aber hier nicht das von Plotnikow beobachtete periodische Verhalten der longitudinalen Streuung finden können.

Aber gewöhnliches Wasser enthält bekanntlich eine Menge suspendierter Teilchen[1]) und anderer fremder Verunreinigungen. Um diese loszuwerden, wurde die Flüssigkeit auf die übliche Weise destilliert und in dem gründlich gereinigten Trog c gesammelt, wobei natürlich die erste Fraktion entfernt wurde. Mit dieser einmal destillierten Flüssigkeit im Troge wurde nun genau wie vorher eine Aufnahme gemacht, ohne die optische Anordnung

[1]) Ob eine Flüssigkeit suspendierte Verunreinigungen enthält, kann man sehen, wenn man den Weg des Strahles durch die Flüssigkeit durch ein Mikroskop in einer Richtung besieht, die gegen den Strahl schwach geneigt ist.

zu stören. Die Intensität des Hofes war deutlich schwächer als bei der ersten Aufnahme, obgleich die Belichtungszeiten und der den Bogen speisende Strom (2,5 Amp.) in beiden Fällen die gleichen waren.

Dann wurde die Flüssigkeit sorgfältig mehrere Male destilliert, wobei die größte Sorgfalt darauf verwendet wurde, die suspendierten Verunreinigungen loszuwerden. Mit dieser Flüssigkeit konnten wir den Hof selbst mit Belichtungszeiten, die das Mehrfache der ersten betrugen, nicht mehr beobachten, trotzdem alle übrigen Umstände gleichblieben. Hieraus schließen wir, daß der von Plotnikow beobachtete Effekt von den in seiner Flüssigkeit vorhandenen suspendierten Staubteilchen herrührt.

Zum Schluß danke ich der Universitätsbehörde von Dacca dafür, daß sie mir alle Möglichkeit gab, diese Untersuchung im Physikalischen Laboratorium der Universität auszuführen.

Zusatz bei der Korrektur. Wir haben neuerdings die oben beschriebenen Messungen wiederholt, indem wir die gleiche Versuchsanordnung benutzten wie Plotnikow und seine Mitarbeiter. Auch dabei haben wir mit reinen, von suspendierten Beimengungen freien Flüssigkeiten den „Hof" nicht beobachten können.

Nach Absendung meines Manuskripts wurde meine Aufmerksamkeit auf ein Referat über eine kürzlich von Krishnan[1]) veröffentlichte Abhandlung gelenkt; es scheint, daß auch er nicht imstande war, den „Hof" zu beobachten. Es dürfte also die Gültigkeit der von Plotnikow gezogenen Folgerung über die ungeheuren Molekülzusammenballungen in Frage gestellt sein.

Dacca (Bengal, Indien), Physics Laboratory.

---

[1]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. **1**, 44, 1934.

Über den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe erhitzter Drähte im Vakuum*).

Von **Gustav Euringer** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1935.)

Der zeitliche Verlauf der Gasabgabe eines mit absorbiertem Wasserstoff beladenen, im Vakuum erhitzten Nickeldrahtes wird experimentell untersucht. Ferner wird der zeitliche Verlauf der Gasabgabe von Drähten nach den Gesetzen der Diffusion rechnerisch ermittelt. Da die errechnete Kurve mit den experimentell ermittelten Kurven in Übereinstimmung gebracht werden kann, ergeben sich Werte für die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Nickel.

1. Allgemeines.

Es ist bekannt, daß Metalle imstande sind, Gase aufzunehmen und zu lösen, ein Vorgang, der als Absorption (oder Okklusion) bezeichnet wird im Gegensatz zu der nur an der Oberfläche stattfindenden Adsorption von Gasen an festen Körpern. Sieverts und seine Mitarbeiter haben in zahlreichen Untersuchungen[1]) die Abhängigkeit der Gasaufnahme einer großen Anzahl Metalle von Temperatur und Druck ermittelt. Die meisten dieser Untersuchungen wurden mit Wasserstoff ausgeführt, der schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen in den Metallen merklich diffundiert[2]) und daher für derartige Untersuchungen am besten geeignet ist.

Die Abhängigkeit der Gasaufnahme der Metalle von der Temperatur ist nicht bei allen Metallen einheitlich. So steigt z. B. bei Ni, Fe, Cu die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff mit zunehmender Temperatur, während sie bei Palladium mit zunehmender Temperatur fällt. Bei einem Gasdruck von 1 at ergeben sich z. B. nach Sieverts[1]) folgende Werte:

1	Volumen	Ni	nimmt	bei	419° C	0,30	Volumina	Wasserstoff	auf
1	„	Ni	„	„	822° C	0,71	„	„	„
1	„	Pd	„	„	418° C	13,3	„	„	„
1	„	Pd	„	„	822° C	9,5	„	„	„

Wie Sieverts und andere Forscher feststellen, steigt die Gasaufnahme in den meisten untersuchten Fällen und Bereichen proportional der Wurzel

*) Von der Technischen Hochschule Berlin genehmigte Dissertation.

[1]) Zusammenfassender Bericht: A. Sieverts, ZS. f. Metallkde. **21**, 37, 1929. Weitere Literaturangaben siehe dort. — [2]) A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **60**, 188, 1907; G. Borelius, Ann. d. Phys. **83**, 121, 1927; A. Coehn u. K. Sperling, ZS. f. Phys. **83**, 291, 1933; W. Baukloh u. H. Kayser, ZS. f. Metallkde. **26**, 156, 1934. Weitere Literaturangaben sind in den genannten Arbeiten zu finden.

aus dem angewendeten Gasdruck. In den im Handel befindlichen Metallen sind je nach Vorgeschichte und Herstellungsart verschieden große Mengen und verschiedene Arten von Gasen enthalten, die bei der Erhitzung der Metalle im Vakuum mehr oder weniger rasch und vollkommen entweichen. Die Entgasung der Metalle ist besonders in der Vakuumröhrentechnik von Wichtigkeit. Über die Beschaffenheit und Menge der in den handelsüblichen Metallmaterialien eingeschlossenen Gase liegen zahlreiche Untersuchungen vor[1]).

Von Interesse ist ferner der zeitliche Verlauf der Gasabgabe Mitteilungen über diesbezügliche Versuche wurden in der Literatur nicht gefunden. In der vorliegenden Arbeit wird berichtet über Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Gasabgabe erhitzter Drähte im Vakuum. Da bei nicht vorbehandelten Drähten sowohl die experimentelle Ermittlung wie die Deutung solcher Kurven auf Schwierigkeiten stößt, wurde zumeist so vorgegangen, daß der Versuchsdraht zuerst in Wasserstoff geglüht wurde, bis er sich damit gesättigt hatte. Daraufhin wurde der zeitliche Verlauf der Abgabe dieses Gases festgestellt. Dieser Vorgang konnte rechnerisch verfolgt werden. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, aus den experimentellen Ergebnissen den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff für das verwendete Metall in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur zu berechnen.

2. *Apparatur.*

Bei den ersten Versuchen wurde der auf Gasabgabe zu untersuchende Draht in dem in Fig. 1 abgebildeten Glasgefäß untergebracht. Dieses Gefäß bestand aus einer Kugel, an die unten ein weites Glasrohr angesetzt war, das in einen konischen Schliff endete. Mit Hilfe des Schliffes konnten die Drähte bequem eingesetzt und ausgewechselt werden. Die Erhitzung der Drähte erfolgte durch elektrischen Strom. Bei diesen ersten Entgasungsversuchen wurde eine endlos scheinende Gasabgabe beobachtet. Selbst nach zehnstündiger Glühdauer eines nur 0,5 mm starken Eisendrahtes konnte noch dauernd etwas Gas abgepumpt werden. Wurde derselbe Draht, nachdem er sich einige Tage unbenutzt im Vakuum befunden hatte, erneut erhitzt, so setzte von neuem starke Gasabgabe ein. Diese Erscheinungen blieben auch dann bestehen, wenn die in der Nähe des Drahtes sich befindlichen Glaswandungen vor dem Versuch durch den in Fig. 1 gestrichelt angedeuteten Ofen ausgeheizt wurden und wenn sie während des Versuchs durch eine

[1]) Literaturangaben siehe W. Hessenbruch, ZS. f. Metallkde. **21**, 46, 1929; S. Dushman, Journ. Franklin Inst. **211**, 689, 1931.

Kühlvorrichtung auf Zimmertemperatur gehalten wurden. Auch die Anwendung einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle zwischen Pumpe und Versuchsgefäß brachte keine wesentliche Änderung der Erscheinungen. Die beobachtete Gasabgabe schien nur zum Teil aus dem Innern des Drahtes selbst zu stammen und dürfte sich wie folgt erklären. Nach der Ausheizung der Glaskugel gelangt von nicht ausgeheizten Teilen der Apparatur alsbald wieder Feuchtigkeit an die ausgeheizten Glaswandungen. Diese Feuchtigkeit wird unter dem Einfluß des heißen Drahtes allmählich teilweise von der Glasoberfläche abgelöst und zersetzt [eventuell unter Oxydbildung wie bei Wolfram[1])]. Aus vorgenommenen Strömungsversuchen war ersichtlich, daß die abgepumpten Gase sehr wohl großenteils aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehen konnten.

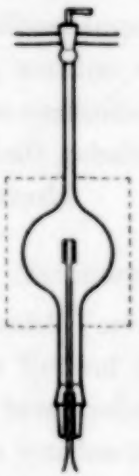


Fig. 1.

Um die oben beschriebene Fehlerquelle zu vermeiden, wurde nach einer Reihe anderweitiger Versuche schließlich auf die rasche Auswechselbarkeit der Drähte und auf die Untersuchung unausgeheizter Drähte verzichtet und das in Fig. 2 mit G bezeichnete Glasgefäß mit direkt angesetzter Falle hergestellt. In dieses Gefäß war ein Lampenfuß eingeschmolzen, der an sehr kräftigen Stromzuführungen den Versuchsdraht trug. Das Glasgefäß konnte gemeinsam mit der angesetzten Falle durch den Ofen O ausgeheizt werden. Noch vor dem Erkalten des ausgeheizten Versuchsgefäßes wurde die genannte Falle unter flüssige Luft gesetzt und dadurch verhindert, daß wieder wie bei dem zuerst verwendeten Gefäß Wasser-, Quecksilber- oder sonstige Dämpfe aus nicht ausgeheizten Apparaturteilen in das Versuchsgefäß eindringen konnten. Tatsächlich traten jetzt die beschriebenen Erscheinungen fast endloser und immer wieder erneuter Gasabgabe nicht mehr ein.

Der übrige Teil der Apparatur ist ebenfalls aus Fig. 2 ersichtlich. Das von dem Versuchsdraht D abgegebene Gas wird über die Fallen F_1 und F_2 durch die Diffusionspumpe P_1 (Hanff & Buest, Modell III) in ein bekanntes Volumen gepumpt, das 460 cm³ betrug und sich zwischen Pumpe P_1, den Hahnen H_1, H_2 und dem Quecksilberspiegel des Mac-Leods befand, sofern der letztere gerade noch den Weg in das Kompressionsgefäß des Mac-Leods freigab. Mittels des Mac-Leod-Manometers konnte der Druckanstieg in dem Meßraum von 460 cm² fortlaufend verfolgt werden und daraus der zeitliche Verlauf der Gasabgabe des Drahtes bestimmt werden. Die Kugel V

[1]) S. Dushman, Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Berlin 1926. S. 216.

war angebracht, um einen Teil des vom Versuchsdraht abgegebenen Gases für spätere Strömungsversuche aufbewahren zu können. Durch die Diffusionspumpe P_2 (Hanff & Buest, Modell I), die durch den Hahn H_3 mit einer Wasserstrahlpumpe oder mit dem Vorvakuumballon V. B. in Verbindung gesetzt wird, konnte die ganze Apparatur evakuiert werden.

Mit K ist eine Kapillare bezeichnet, die dazu diente, die in dem beschriebenen Meßraum eingeschlossenen Gase durch Strömungsversuche

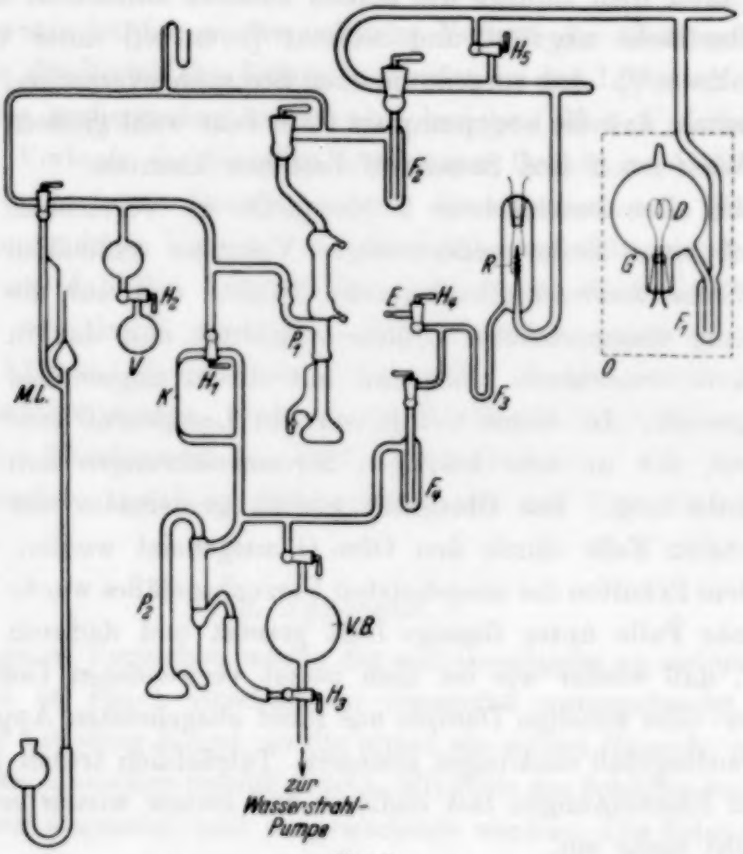


Fig. 2.

zu analysieren. Läßt man nämlich diese Gase über die Kapillare in das durch Pumpe P_2 aufrechterhaltene Vakuum abströmen, so ist die Abhängigkeit des Druckes p im Meßraum von der Zeit t bei den verwendeten kleinen Drucken gegeben durch die Beziehung:

$$p = a e^{-\alpha t} + b e^{-\beta t} + \cdots,$$

wobei die Zahl der Glieder der Summe der Anzahl der Gaskomponenten entspricht. Die der Wurzel aus den Molekulargewichten der betreffenden Gase umgekehrt proportionalen Faktoren $\alpha, \beta, \ldots$, sowie die Partialdrucke der Gaskomponenten zur Zeit $t = 0$, $a, b, \ldots$ lassen sich nach Aufnahme einer genügenden Anzahl Meßpunkte berechnen, wenn die Zahl der Kom-

ponenten bekannt und klein ist. Die in der Apparatur verwendete Kapillare hatte eine Länge von 160 mm und einen Durchmesser von etwa 0,7 mm. Mit ihr ergab sich eine Halbwertszeit von etwa 4 Minuten für Wasserstoff und 16 Minuten für Sauerstoff. Die Messungen wurden in einem Druckbereich von $9 \cdot 10^{-3}$ bis $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg vorgenommen.

Sollte der Versuchsdraht in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht werden, so wurde Wasserstoff einer Stahlflasche entnommen und über die Düse E_4, den Hahn H_4, ein elektrisch heizbares Palladiumrohr R und Hahn H_5 in das Versuchsgefäß G eingelassen. Die Fallen F_3 und F_4 dienten dazu, Quecksilberdampf und Feuchtigkeit von dem Palladiumrohr und seiner Heizeinrichtung abzuhalten. Durch Fernhaltung des Quecksilberdampfes von dem Palladiumrohr und durch Anwendung der Falle F_2 wurden die mit Falle F_1 in Verbindung stehenden Rohre rein gehalten und so verhindert, daß Falle F_1, die nach der Ausheizung tagelang unter flüssiger Luft gehalten werden mußte, in dieser langen Zeit allzusehr verunreinigt wurde.

3. Experimentelle Ermittlung des Verlaufs der Gasabgabe von Nickeldraht.

Mit verschiedenem Drahtmaterial wurde eine große Anzahl Vorversuche ausgeführt. Zuverlässige Messungen über den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe gelangen jedoch erst, als die Apparatur auf die beschriebene endgültige Form gebracht worden war. Diese Untersuchungen wurden mit von der Firma Heraeus bezogenem, 0,5 mm starkem Nickeldraht aus vakuumgeschmolzenem Nickel mit der üblichen Manganbeimengung (0,5 bis 1 %) ausgeführt. Ein 28 cm langes, gereinigtes Drahtstück wurde in Form einer Doppelschleife in dem in Fig. 2 mit G bezeichneten Glasgefäß untergebracht. Nach erfolgter Evakuierung wurde 4 Stunden bei 400° C ausgeheizt. Die gemeinsam mit dem Glasgefäß ausgeheizte Falle wurde wie beschrieben noch vor dem Erkalten des Glasgefäßes unter flüssige Luft gesetzt. Anschließend folgte die Aufnahme des Verlaufs der Gasabgabe des zwar ausgeheizten, aber sonst nicht vorbehandelten Drahtes. Es ist anzunehmen, daß durch die Ausheizung ein Teil der in dem Drahte enthaltenen Gase aus demselben bereits entwichen war. Dennoch dürfte der Verlauf der Gasabgabe des jetzt durch elektrischen Strom auf 800° C erhitzten Drahtes nicht ganz ohne Interesse sein. Er ist in Fig. 3 durch die mit c bezeichnete Kurve dargestellt. Auf der Ordinatenachse ist die pro Sekunde und pro cm² Oberfläche von dem Versuchsdraht abgegebene Gasmenge q in cm³, berechnet für einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, aufgetragen, während auf der Abszissenachse die seit Beginn der Erhitzung verflossene Zeit angegeben ist. Die Kurve c wurde aus den Kurven a und b ermittelt,

welche den Druck in dem Meßraum, in den das abgegebene Gas gepumpt wurde, in Abhängigkeit von der Zeit darstellen. Um die Druckänderung im Meßraum genauer feststellen zu können, wurde dieser nach 11 Minuten leergepumpt und 4 Minuten später die Kurve *b* aufgenommen. Die Temperatur des Drahtes wurde durch ein für die Emission von Nickeldraht geeichtes Pyrometer festgestellt und durch Beobachtung des elektrischen Widerstandes des Drahtes kontrolliert. Der Draht war so gebogen, daß ein 19,5 cm langes Stück desselben gleichmäßig hell glühte. Man erkennt aus den Kurven der Fig. 3, daß im Augenblick der Erhitzung des Drahtes eine kräftige Gasabgabe einsetzt, die jedoch in den nächsten 20 Minuten rasch abnimmt und nach 60 Minuten kaum mehr meßbar ist. Nach 80 Minuten wurde der Strom abgeschaltet. Aus Strömungsversuchen war ersichtlich, daß in den ersten 11 Minuten ein Gasgemisch abgegeben wurde, das trotz der vorhergegangenen Ausheizung noch etwas Wasserstoff enthielt. Am nächsten Tage wurde der Draht von neuem auf 800° C und später auf 860° C erhitzt, ohne daß eine merkliche Gasabgabe sich einstellte.

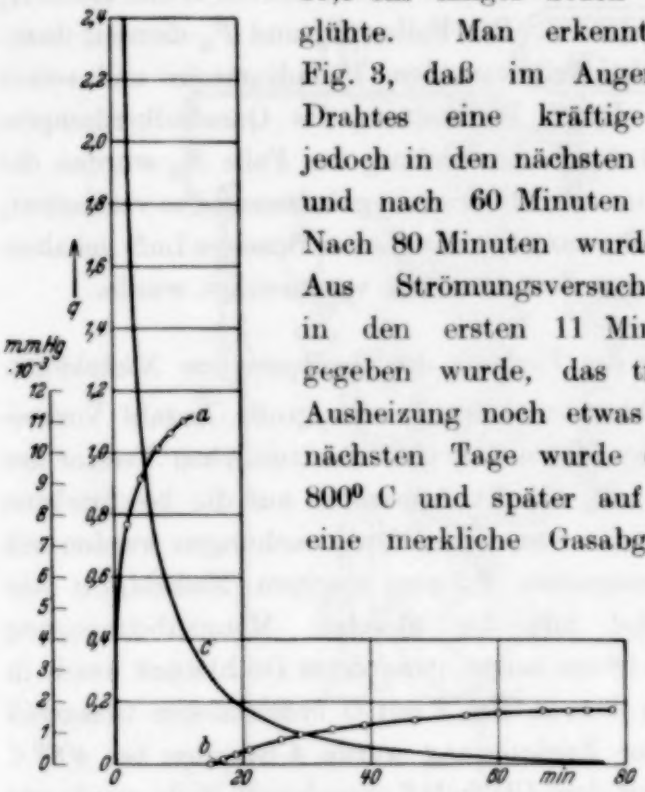


Fig. 3.

Die folgenden Versuche wurden so ausgeführt, daß der beschriebene Versuchsdraht in Wasserstoff geglüht wurde bis sich der letztere in einem von seinem Druck abhängigen Gleichgewicht in dem Metall gelöst hatte. Es ergab sich aus einer Anzahl diesbezüglicher Versuche, daß dies bei Drahttemperaturen von 800° C in weniger als 1 Minute erreicht wurde. Daß diese Aufnahme von Wasserstoff durch Nickel und andere glühende Metalle ein tatsächlicher Lösungsvorgang ist und nicht etwa Adsorption an der Oberfläche, hat Sieverts durch zahlreiche Versuche nachgewiesen[1]). Nach dem Erkalten des Drahtes wurde die Wasserstoffatmosphäre abgepumpt. Da auch die an den Wandungen der Apparatur haftenden Wasserstoffreste entfernt werden mußten, war hierzu eine Zeit von etwa $1^1/_2$ Stunden

[1]) A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **77**, 591, 1911.

erforderlich. Dann wurde der Draht auf die gewählte Entgasungstemperatur gebracht und der Verlauf der Gasabgabe beobachtet. Damit während dieser Versuche neue Ausheizungen des Glasgefäßes mit dem Versuchsdraht umgangen werden konnten, wurde die angesetzte Falle nach der ersten Ausheizung dauernd unter flüssiger Luft gehalten und die Versuchsreihen rasch aufeinanderfolgend ausgeführt.

Ein sehr langsames Entweichen des Wasserstoffs aus dem Nickeldraht in das Vakuum fand schon bei Zimmertemperatur statt, derart, daß in vier Tagen zwei Drittel des absorbierten Wasserstoffs entwichen. Für die Beobachtung des Verlaufs der Gasabgabe zeigte sich der Temperaturbereich

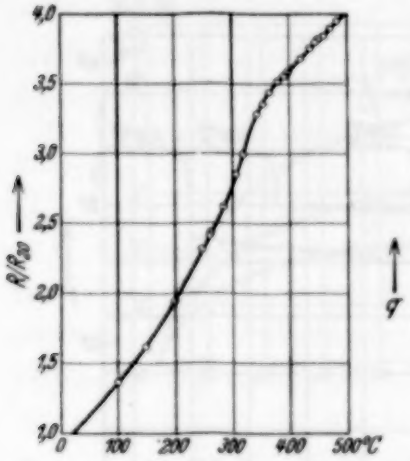


Fig. 4.

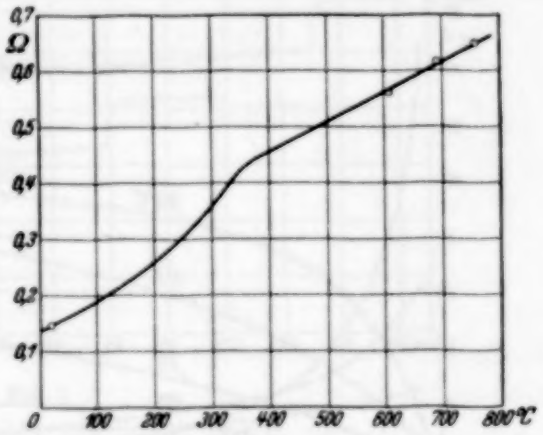


Fig. 5.

von 80 bis 170° C als zweckmäßig. Bei höheren Temperaturen verließ der Wasserstoff den Draht so rasch, daß weder Pump- noch Ablesegeschwindigkeit ausreichten, um fehlerfreie Messungen zu erzielen. Bei den schwierig einzustellenden Temperaturen unter 80° C würden schon sehr geringe Gasabgaben anderer Apparaturteile als störende Fehlerquellen in Erscheinung treten.

In Fig. 4 ist das Widerstandsverhältnis R/R_{20} des verwendeten Nickelmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Fig. 5 zeigt den Widerstand der eingesetzten Nickeldrahtschleife einschließlich Zuleitungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit Hilfe dieser Kurven und unter Anwendung geeigneter Maßnahmen gelang es, den Versuchsdraht in 1 bis 5 Minuten von Zimmertemperatur auf die gewünschte Versuchstemperatur zu bringen und Temperaturschwankungen während der Messungen zu verhindern. Mit der Zählung der Zeit wurde $^3/_4$ Minuten nach Einschaltung des elektrischen Stromes begonnen. Dieser Zeitpunkt ist nur in grober Annäherung der Anfangspunkt der Gasabgabe.

In Fig. 6 sind Kurven dargestellt, die durch Wasserstoffabgabe des Drahtes bei den Drahttemperaturen von etwa 85, 125 und 165° C erhalten wurden. Für die Aufnahme dieser Kurven wurde der Draht mit Wasserstoff beladen, indem er in reinem Wasserstoff von 40 mm Hg Druck 1 Minute lang auf 800° C erhitzt wurde. Die drei ansteigenden Kurven zeigen den Druckanstieg im Meßraum nach Einregulierung der angegebenen Drahttemperaturen. Nach einer Beobachtungszeit von $1^1/_2$ bis 2 Stunden wurde die Drahttemperatur auf 720° C gesteigert und dadurch erreicht, daß der Rest des aufgenommenen, diffundierenden Wasserstoffs rasch den Draht verließ und gemessen werden konnte. Bei Steigerung der Drahttemperatur

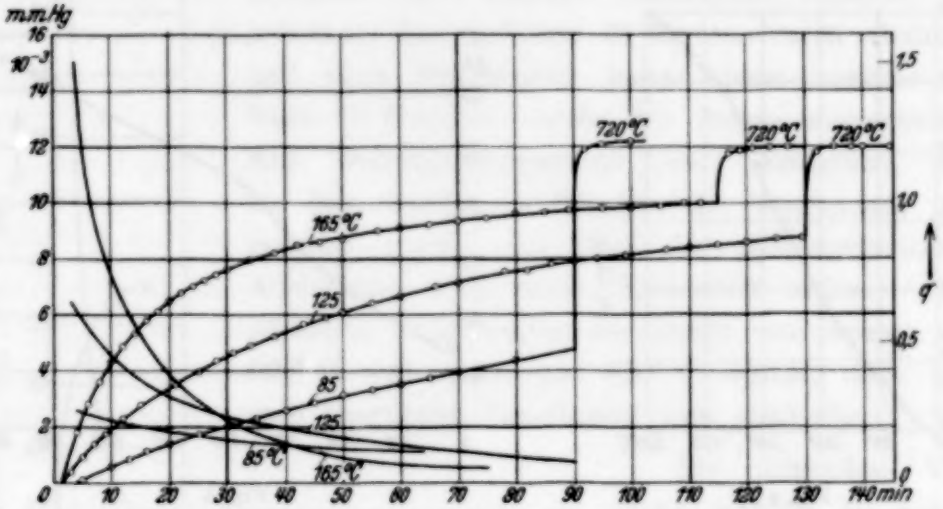


Fig. 6.

auf 820° C kam weiterer Wasserstoff nicht mehr zum Vorschein. Die Gesamtmenge des abgegebenen Wasserstoffs schwankte bei sechs ausgeführten Versuchen nur um einen Betrag von $2^1/_2$% und betrug im Mittel 0,0068 cm^3 (760 mm Hg und 0° C). Die fallenden Kurven zeigen in denselben Dimensionen wie in Fig. 3 den Verlauf der Gasabgabe und sind aus den Kurven des Druckanstieges ermittelt, wobei die Länge des auf die Versuchstemperatur gebrachten Drahtstückes mit 19,5 cm eingesetzt wurde.

In Fig. 7 sind drei Kurven des Druckanstieges zusammengestellt, die sämtlich bei einer Temperatur des Nickeldrahtes von 165° C aufgenommen wurden. Am Schlusse jeder Meßreihe wurde die Drahttemperatur wiederum auf 720° C erhöht. Die Versuchsbedingungen der drei Kurven unterscheiden sich voneinander dadurch, daß der Gasdruck, unter dem der 800° C heiße Draht mit Wasserstoff beladen wurde, bei der untersten Kurve 10 mm Hg, bei der mittleren 20 mm Hg und bei der oberen 40 mm Hg betrug. Die

aufgenommenen Gasmengen müssen sich also nach dem in der Einleitung erwähnten Gesetz verhalten wie $\sqrt{10} : \sqrt{20} : \sqrt{40}$. Es zeigt sich, daß auch die Ordinaten der drei Kurven und die abgegebenen Gesamtgasmengen in guter Annäherung in diesem Verhältnis zueinander stehen. Aus Strömungsversuchen war zu ersehen, daß das abgegebene Gas in allen Fällen, in denen der Draht vorher in Wasserstoff geglüht worden war, aus reinem Wasserstoff bestand.

Bei allen mit Wasserstoff ausgeführten Versuchen zeigte sich keine neue Gasabgabe mehr, wenn der einmal wie beschrieben entgaste Draht nach längerem Stehen im Vakuum von neuem geglüht wurde. Eine Beein-

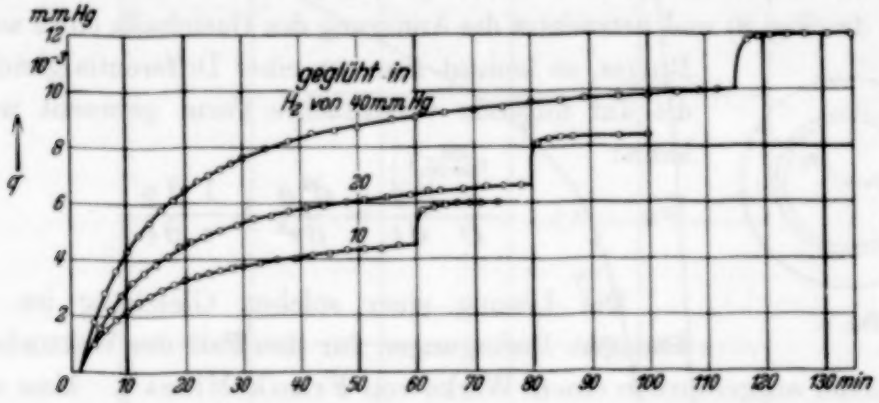


Fig. 7.

flussung der Meßergebnisse durch Wanderung der Protonen im elektrischen Felde oder durch Widerstandsänderung des Drahtes infolge des aufgenommenen Wasserstoffs kommt nicht in Frage, da diese beiden Effekte bei den Versuchsverhältnissen nur außerordentlich klein sein konnten.

4. Berechnung des Kurvenverlaufs der Gasabgabe.

Im folgenden sei versucht, den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe eines Drahtes unter einfachen Bedingungen zu berechnen.

Voraussetzungen. 1. Es sei in dem zu untersuchenden Draht nur eine Gasart enthalten.

2. Das Gas sei vor Beginn der Erhitzung über den ganzen Querschnitt des aus homogenem Material bestehenden Drahtes gleichmäßig verteilt.

3. Die Bewegung des Gases im Metall und die Gasabgabe mögen auf einem einfachen Diffusionsvorgang beruhen.

4. Sofort nach Erhitzung des Drahtes herrsche in der äußersten Metallschicht die Gaskonzentration Null, da durch dauerndes Abpumpen des entweichenden Gases in dem Versuchsgefäß Hochvakuum aufrechterhalten wird.

Bezeichnungen.

D Diffusionskoeffizient des Gases im Metall,
ϱ Gasdichte im Metall,
t die seit dem Beginn der Erhitzung verflossene Zeit,
r Entfernung von der Achse des zylindrischen Drahtes,
r_0 Halbmesser des Drahtes,
ϱ_0 Gasdichte im Draht zur Zeit $t = 0$,
q Gasstromdichte an der Stelle $r = r_0$, also pro Sekunde und pro cm² Oberfläche austretende Gasmenge.

Denkt man sich den Draht in Ringe zerlegt mit dem Radius r und der Stärke dr (Fig. 8) und betrachtet die Änderung des Gasinhalts eines solchen Ringes, so kommt man zu einer Differentialgleichung, die auf folgende vereinfachte Form gebracht werden kann:

Fig. 8.

$$\frac{1}{D}\cdot\frac{\partial\varrho}{\partial t} = \frac{\partial^2\varrho}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\varrho}{\partial r}. \qquad \text{(I)}$$

Die Lösung einer solchen Gleichung ist unter analogen Bedingungen für den Fall der Wärmeleitung im Zylinder ausgeführt in einem Werke von Frank-Mises[1]). Man erhält eine partikuläre Lösung

$$\varrho = A\,e^{-\lambda^2 D t}\cdot J_0(\lambda r),$$

wobei J_0 die Besselsche Funktion nullter Ordnung ist und A und λ willkürliche Konstanten sind. Nach Berücksichtigung der Bedingungen:

1. für $r = r_0$ ist $\varrho = 0$,
2. für $t = 0$ ist $\varrho = \varrho_0$ (konstant)

ergibt sich:

$$\varrho = \frac{2\varrho_0}{r_0}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{\lambda_\nu J_1(\lambda_\nu\cdot r_0)}\cdot e^{-D\lambda_\nu^2 t}\cdot J_0(\lambda_\nu\cdot r). \qquad \text{(II)}$$

Hierbei ist $\lambda_\nu = \xi_\nu/r_0$, falls man die Nullstellen der Besselschen Funktion J_0 mit ξ_ν bezeichnet. J_1 ist die Besselsche Funktion erster Ordnung.

Da

$$q = -D\left(\frac{\partial\varrho}{\partial r}\right)_{r_0}$$

und $J_0' = -J_1$ ist, erhält man

$$q = \frac{2\varrho_0 D}{r_0}\sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-D\lambda_\nu^2 t}. \qquad \text{(III)}$$

[1]) Ph. Frank u. R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. Braunschweig 1935. II. Teil. S. 561.

Die Gasabgabe q ergibt sich demnach als eine mit dem konstanten Faktor $2\,\varrho_0 D/r_0$ zu multiplizierende Summe von unendlich vielen Gliedern. Da die Glieder der Summe für die in Frage kommenden Werte des Produktes $D \cdot t$ genügend rasch gegen Null konvergieren, läßt sich die Summe und, falls die Konstanten ϱ_0, D und r_0 bekannt sind, auch der Verlauf der Gasabgabe berechnen.

In Fig. 9 ist eine solche Kurve gezeichnet. Zur Berechnung dieser Kurve wurde r_0 entsprechend dem bei den experimentellen Untersuchungen

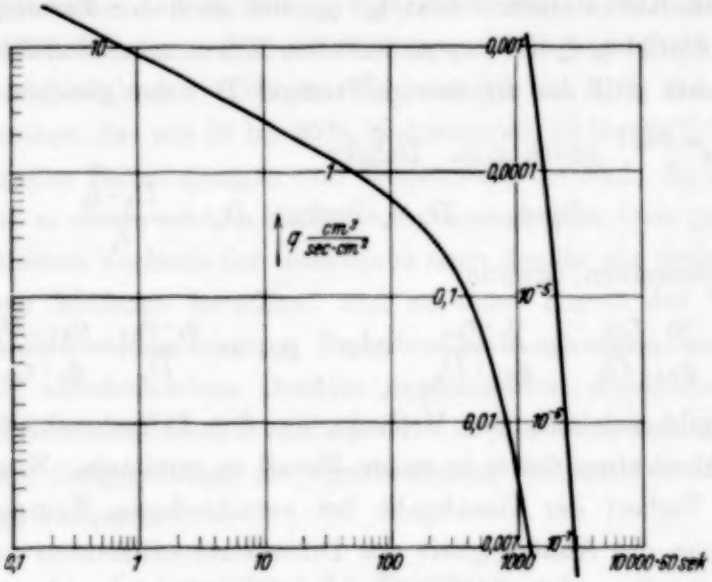


Fig. 9.

verwendeten Drahthalbmesser mit 0,025 cm eingesetzt. Der Diffusionskoeffizient D wurde zu $1 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec angenommen und die Konstante ϱ_0 mit $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ cm³ Gasvolumen (Druck $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) pro cm³ Metallvolumen so gewählt, daß der Faktor $2\,\varrho_0 D/r_0 = 1$ cm/sec wurde. q ergibt sich dann wie bei den experimentell ermittelten Kurven in cm³/sec · cm², wobei ebenfalls das Gasvolumen unter einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg zu verstehen ist.

Wie man durch Betrachtung von Gleichung (III) erkennt, ändert sich der Charakter der Kurve durch Veränderung der genannten Konstanten nicht. Dies wird besonders deutlich, wenn man eine solche Kurve in beidachsig logarithmisch geteiltes Koordinatenpapier einträgt (Fig. 9). Die Veränderung irgendwelcher Konstanten bewirkt in diesem Falle immer nur eine Parallelverschiebung der im übrigen vollständig gleichbleibenden Kurve. Dadurch entsteht eine einfache Möglichkeit, eine experimentell gefundene Kurve mit einer unter beliebiger Annahme von ϱ_0 und D be-

rechneten Kurve zu vergleichen. Man trägt beide Kurven in ein beidachsig logarithmisch geteiltes Netz ein. Sind die Kurven richtig ermittelt, so muß die theoretische Kurve durch senkrechte und waagerechte Parallelverschiebung zur Deckung mit der experimentell gewonnenen Kurve gebracht werden können. Es läßt sich dann der Diffusionskoeffizient und die Anfangsgasdichte der letzteren wie folgt bestimmen: Man gibt den zu der experimentellen Kurve gehörigen Größen den Index e, den vor der Verschiebung zu der berechneten Kurve gehörigen Werten den Index b und wählt auf der berechneten Kurve einen Punkt t_b, q_b, der nach der Parallelverschiebung mit einem Punkt t_e, q_e der experimentellen Kurve zusammenfällt. Für jeden dieser Punkte muß das zugehörige Produkt $P \cdot t$ den gleichen Wert haben, also $\sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-D\lambda_\nu^2 t}$ gleich sein. Daher:

$$D_b \cdot t_b = D_e \cdot t_e \quad \text{oder} \quad D_e = \frac{D_b \cdot t_b}{t_e} \tag{IV}$$

und aus demselben Grunde:

$$\frac{q_b \cdot r_{0b}}{\varrho_{0b} \cdot D_b} = \frac{q_e \cdot r_{0e}}{\varrho_{0e} \cdot D_e} \quad \text{oder} \quad \varrho_{0e} = \frac{q_e \cdot r_{0e}}{D_e} \cdot \frac{\varrho_{0b} \cdot D_b}{q_b \cdot r_{0b}}. \tag{V}$$

Es ergibt sich also eine Methode, um den Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit eines Gases in einem Metall zu ermitteln. Nimmt man den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe bei verschiedenen Temperaturen auf, so kann man die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur feststellen. Die Löslichkeit des Gases in dem Metall ergibt sich entsprechend den Verhältnissen, unter denen der Draht mit dem Gase beladen wurde, nämlich in Abhängigkeit von dem angewandten Gasdruck und von der bei der Beladung herrschenden Drahttemperatur. Hierbei ist allerdings nur ein Temperaturbereich anwendbar, in dem die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases im Metall klein ist im Verhältnis zur Abkühlungsgeschwindigkeit des Drahtes im Gase.

Bei der Auswertung unserer experimentell ermittelten Kurven der Gasabgabe ist aber in bezug auf das oben Gesagte noch zu berücksichtigen, daß der Diffusionsvorgang nicht erst in dem Augenblick der Wiedererhitzung des Drahtes beginnt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß etwas Gas bereits während des Erkaltens des Drahtes in der Wasserstoffatmosphäre durch Diffusion entweicht, da die Wasserstofflöslichkeit in Nickel mit fallender Temperatur abnimmt. Außerdem hat sich bei den Versuchen ergeben, daß im Falle Wasserstoff-Nickel eine zwar schwache, aber doch feststellbare Diffusion und Gasabgabe auch bei Zimmertemperatur stattfindet. Aus diesen Gründen müssen wir bei der Auswertung zu der Zeitzählung

der experimentellen Kurven noch eine gewisse Zeitspanne hinzufügen, die unter sonst gleichartigen Umständen umgekehrt proportional dem für den betreffenden Versuch in Frage kommenden Diffusionskoeffizienten sein muß, weil die Gasverteilung im Drahte nach Gleichung (II) eine Funktion des Produktes $D \cdot t$ ist.

Bei den bisherigen Überlegungen und Berechnungen haben wir nur den Fall berücksichtigt, daß der Versuchsdraht eine einzige Gasart enthält. Wenn man aber irgendeinen beliebigen unbehandelten Draht auf Gasabgabe untersucht, findet man, daß in diesem mehrere Gasarten enthalten sind. So wurde z. B. nach Dushman[1]) beim Glühen von unbehandeltem Nickeldraht ein Gesamtgasvolumen (760 mm Hg) von 12 bis 50% des Metallvolumens abgepumpt, das aus 75 bis 90% Kohlenoxyd, 10 bis 20% Kohlendioxyd und geringen Beimengungen von Wasserstoff bestand. Es ist wohl anzunehmen, daß in einem solchen Falle die für die einzelnen Gase geltenden Kurven des zeitlichen Verlaufs der Gasabgabe nach der für ein einheitliches Gas angegebenen Methode berechnet und zu einer Kurve der Gesamtgasabgabe summiert werden können. Trotzdem ist es schwierig, eine durch Entgasung eines unbehandelten Drahtes experimentell ermittelte Kurve zu beurteilen, sofern nicht noch Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des abgegebenen Gasgemisches zu verschiedenen Zeitpunkten des Entgasungsvorgangs vorliegen.

5. *Auswertung der Ergebnisse.*

In Fig. 10 ist der bei 165, 125 und 85° C festgestellte Verlauf der Wasserstoffabgabe des Nickeldrahtes in ein beidachsig logarithmisch geteiltes Netz eingetragen. Die Kurven sind mit *a*, *b* und *c* bezeichnet. Um diese Kurven mit der in Fig. 9 dargestellten, berechneten Kurve vergleichen zu können, müssen wir aus schon erwähnten Gründen statt des bei den experimentellen Untersuchungen verwendeten Nullpunktes der Zeitzählung einen um eine gewisse Zeitspanne vor diesem liegenden Nullpunkt wählen. Entsprechend dem zu erwartenden raschen Ansteigen des Diffusionskoeffizienten mit der Drahttemperatur wird diese Zeitspanne mit steigender Drahttemperatur rasch abnehmen. Es ergibt sich, daß die berechnete Kurve durch senkrechte und waagerechte Parallelverschiebung mit den experimentellen Kurven nahezu zur Deckung gebracht werden kann, wenn diese Zeitspanne für Kurve *a* 1 Minute und für Kurve *b* 5 Minuten und für Kurve *c* 15 Minuten gewählt wird. Die durch die Verwendung der neuen Nullpunkte

[1]) S. Dushman, Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Berlin 1926 S. 199.

aus Kurve a, b und c entstehenden Kurven sind in Fig. 10 mit a', b' und c' bezeichnet. Außerdem ist in Fig. 10 derjenige Teil der berechneten Kurve (r) eingetragen, der durch Verschiebungen zur Deckung mit diesen Kurven gebracht werden kann. Die auf den experimentellen Kurven a', b' und c' gewählten Punkte A, B und C kommen durch die erwähnten Verschiebungen

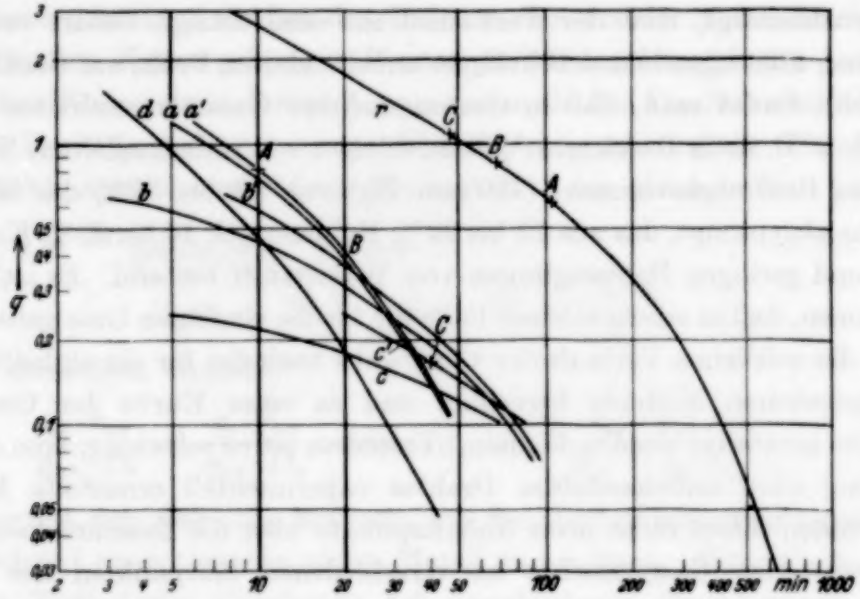


Fig. 10.

mit den Punkten A, B bzw. C der berechneten Kurve zur Deckung und man erhält nach Gleichung (IV) und (V) die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte.

Punkte	Experimentelle Kurven			Berechnete Kurve		D_e cm²/sec	ϱ_{0e} cm³/cm³	
	Drahttemperatur °C	t_e sec	q_e cm/sec	t_b sec	q_b cm/sec		Bez auf $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und 20° C	Bez. auf 760 mm Hg und 0° C
A	165	$10 \cdot 60$	0,81	$105 \cdot 60$	0,62	$10{,}5 \cdot 10^{-8}$	$1{,}56 \cdot 10^{5}$	0,192
B	125	$20 \cdot 60$	0,37	$68 \cdot 60$	0,86	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$	$1{,}58 \cdot 10^{5}$	0,194
C	85	$40 \cdot 60$	0,166	$46{,}5 \cdot 60$	1,08	$1{,}16 \cdot 10^{-8}$	$1{,}65 \cdot 10^{5}$	0,202

Man erkennt die starke Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, der in dem untersuchten Bereich durch eine Temperaturabnahme von 40° auf etwa ein Drittel seines Wertes sinkt. Da der Versuchsdraht in den drei Fällen unter den gleichen Verhältnissen in Wasserstoff geglüht wurde, müssen sich für die Anfangsgasdichte im Metall (ϱ_0) die gleichen Werte ergeben. Tatsächlich weichen die erhaltenen Werte nur um Beträge,

die im Bereiche der möglichen Meßfehler liegen, voneinander ab. Es ergibt sich für die Löslichkeit von Wasserstoff von 40 mm Hg Druck in Nickel von 800° C ein Mittelwert von 0,196 cm³ Gas (0° C und 760 mm Hg) pro cm³ Nickel, während man aus zwei von Sieverts veröffentlichten Kurven der Wasserstofflöslichkeit in Nickel[1]) die Vergleichswerte 0,165 und 0,18 berechnen kann. Die Abweichung gegenüber diesen beiden Werten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in den beschriebenen Messungen und Berechnungen gewisse Unsicherheitsfaktoren vorhanden sind und daß auch Verschiedenheiten im Nickelmaterial von Einfluß sein können. Werte für Diffusionskoeffizienten von Gasen in Metallen scheinen bisher noch nicht vorzuliegen, so daß hier ein Vergleich nicht möglich ist.

In Fig. 10 ist auch die mit d bezeichnete Kurve der Gasabgabe des neuen, ausgeheizten, aber sonst nicht vorbehandelten Nickeldrahtes eingezeichnet. Wie zu erwarten ist, läßt sich die berechnete Kurve mit dieser Kurve nicht zur Deckung bringen, da man es hier nicht mit der Abgabe eines einheitlichen Gases zu tun hat.

Die drei in Fig. 7 dargestellten Kurven, die nach verschiedentlicher Gasbeladung, jedoch bei gleicher Drahttemperatur, aufgenommen worden waren, sind nicht einzeln ausgewertet, da ohne weiteres zu sehen ist, daß die Kurven zueinander proportional sind in dem Verhältnis $\sqrt{10} : \sqrt{20} : \sqrt{40}$. Infolgedessen ergibt sich für jede der Kurven der gleiche Diffusionskoeffizient (etwa $1 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec), während die Anfangsgasdichten im Metall im obigen Verhältnis zueinander stehen.

In einer anderen Darstellungsweise erscheinen die Kurven der Gasabgabe, wenn man eine linear geteilte Zeitachse wählt und die Gasabgabe q in logarithmischer Teilung aufträgt. Eine Parallelverschiebung der berechneten Kurve durch Veränderung von Konstanten ist dann nur mehr in einer Richtung möglich, man gewinnt aber den Vorteil, daß die berechnete Kurve bei großen Zeitbeträgen t in eine Gerade übergeht nach der Gleichung

$$\ln q = \ln \frac{2 \varrho_0 D}{r_0} - D \lambda_1^2 t,$$

weil bei genügend großen Werten des Produktes $D \cdot t$ die übrigen Glieder der Summe $\sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-D\lambda_\nu^2 t}$ gegenüber dem ersten Glied verschwindend klein werden. Leider sind für so große Werte von t keine oder doch nur unzuverlässige experimentelle Werte von q vorhanden, so daß die sich ergebende einfache Methode der Auswertung nicht durchführbar ist. Die Kurven

[1]) A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **60**, 172, 1907; **77**, 597, 1911.

der Gasabgabe sind auch in Fig. 10 nur etwa bis zu $t = 60$ Minuten eingetragen und verwertet, weil für $t > 60$ Minuten die lange dauernde geringe Gasabgabe der nicht in Rechnung gesetzten, nur schwach erwärmten Drahtenden störend in Erscheinung tritt.

Um den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Nickel bei höheren Temperaturen in ähnlicher Weise zu ermitteln, ließe sich mit Vorteil eine Kugel verwenden, die an zwei als Thermoelement zu benutzenden dünnen Drähten hängt und durch Hochfrequenzfelder erhitzt werden kann.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die experimentell ermittelten Kurven der Gasabgabe im Falle Wasserstoff—Nickel durch die Rechnung verfolgt werden können, wenn man die Abgabe des im Metall gelösten Gases als eine Diffusionserscheinung betrachtet und nach den bekannten Gesetzen der Diffusion berechnet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Hertz spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein reges Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

Pulverfiguren des magnetisierten Nickelkristalls.

Von **S. Kaya** und **J. Sekiya** in Sapporo, Japan.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935.)

Es wird gezeigt, daß die mit der Magnetisierung zusammenhängenden Diskontinuitäten an dem Nickelkristall in den Würfel- und Dodekaederflächen hervorgerufen werden, je nachdem die Magnetisierungsrichtung in der tetragonalen bzw. digonalen Achse liegt. Wie schon aus den Beobachtungen an den Eisenkristallen erwartet, spielt die der leichtesten Magnetisierungsrichtung senkrechte Fläche, d. h. die Trigonalfläche, keine Rolle, solange der Sättigungszustand nicht erreicht wird.

Die Regelmäßigkeiten, die die Pulverfiguren des magnetisierten Eisenkristalls in den verschiedenen Magnetisierungszuständen zeigen, sind vor kurzem von einem[1]) von uns eingehend untersucht worden. Die vorliegende Arbeit, die die Fortsetzung der obigen Untersuchungen bildet, enthält die Resultate der auf Nickelkristall vorgenommenen Versuche.

Zur Durchführung der Versuche werden auch hier drei Kristallscheiben von 20 mm Durchmesser und 5 mm Dicke genommen, die aus einer großen Masse Nickelkristall in der Weise herausgeschnitten sind, daß ihre Oberflächen mit der Hauptebenen (100), (110) und (111) übereinstimmen. Diese Scheiben werden nach sorgfältiger Polierung in einem Vakuumofen 6 Stunden lang bei 600° C geglüht. Um den Einfluß des Polierreffektes gänzlich zu vermeiden, haben wir darauf noch die Oberflächen mit einem geeigneten strömenden Mittel (z. B. Wasserlösung von 30% H_2O_2 und HNO_3) 30 Minuten geätzt.

§ 1. Beobachtungen an der Würfelfläche. Wir wollen im folgenden der Einfachheit halber die sämtlichen Magnetisierungszustände des Kristalls in vier Gebiete einteilen, nämlich das Anfangspermeabilitäts-, Umklapp-, kontinuierliche Drehungs- und Sättigungsgebiet. Im ersten Gebiet bildet sich, übereinstimmend mit dem Fall des Eisenkristalls, keine regelmäßige Figur aus. Im zweiten Gebiet konnte es uns auch keineswegs gelingen, eine sichere regelmäßige Figur herzustellen. Aber es ist sehr wohl denkbar, daß eine passende Behandlung auf der Oberfläche aufgefunden werden könnte, durch die es gelänge, sich eine regelmäßige Figur in diesem Gebiet ausbilden zu lassen. Denn, beim Eisenkristall tritt eine feine Linienanordnung nur unter der Bedingung auf, daß ihre Oberfläche leicht poliert ist, und die

[1]) S. Kaya, ZS. f. Phys. **89**, 796, 1934; **90**, 551, 1934.

Art der Abhängigkeit der Linienrichtung von der der Magnetisierung ist gründlich dadurch beeinflußt, nach welcher kristallographischen Richtung die Oberfläche poliert ist. Aus diesem Grunde haben wir uns ganz sorgfältig mit der Frage beschäftigt, ob es auf der polierten Oberfläche des Nickelkristalls eine Pulverfigur gibt. Einstweilen scheint es uns noch nicht völlig ausgeschlossen zu sein, eine eigentümliche Figur in diesem Gebiet zu gewinnen, weil eine ganz feine Spur der Polierung auf der nicht angelassenen Nickeloberfläche immer Häufungsstellen des Pulvers bildet und folglich uns verhindert, regelmäßige Bilder zu beobachten.

Erst wenn der Magnetisierungszustand in das dritte Gebiet eintritt, fängt die Bildung der regelmäßigen Figur an, zustande zu kommen. Fig. 1 bis 4 beziehen sich auf die Änderung der Linienfigur mit der Magnetisierungsintensität im Falle des nach [100] gerichteten äußeren Feldes. In den Fig. 5 bis 9 wird auch die Linienanordnung bezüglich der Feldrichtung [110] gezeigt. In beiden Fällen treten die Linien senkrecht zur Feldrichtung auf; d. h. sie sind parallel nach der [010]-Richtung im ersten Falle und nach der [110]-Richtung im letzteren Falle. Wir wollen im folgenden die erstere Linienart Tetragonal- und die zweite Digonallinien nennen. Sie unterscheiden sich im allgemeinen durch ihre Schärfe, und zwar ist die zweite schärfer als die erstere.

Beim anfänglichen schwachen Feld ist die Linienanzahl klein, aber mit steigender Feldstärke vermehren sie sich in der Weise, daß zwischen den alten Linien neue schwächere zum Vorschein kommen und allmählich stärker werden. Am Ende des dritten Gebietes werden sämtliche Linien sehr stark gestört und erhalten ein ganz unklares Aussehen. Fig. 3 und 8 beziehen sich auf diesen Zustand. Doch ist es von Wichtigkeit, hier zu bemerken, daß sich bei genauerer Prüfung der Figuren neue, strichartige, zu der Feldrichtung senkrecht stehende Linien an mehreren Stellen erkennen lassen. Sie kommen, wie die Fig. 4 und auch Fig. 9 zeigen, noch deutlicher zum Vorschein, sobald der Magnetisierungszustand des Kristalls zur Sättigung gelangt. Dies einzelne gebrochene Linienelement bleibt, wie wir in der Figur sehen, immer senkrecht zur Feldrichtung stehen, wenn die Kristallscheibe um ihre Achse rotiert. Im Gegensatz dazu behält die Gruppe dieser Linienelemente ihre Ordnungsrichtung immer parallel zu beiden Tetragonalrichtungen bei, die in dieser Ebene zueinander senkrecht stehen. Das qualitative Aussehen der Figur in dem vierten Gebiet ändert sich mit steigender Feldstärke verhältnismäßig wenig.

Fragen wir nun weiter nach dem Fall, bei dem das Feld zwischen den oben besprochenen beiden Richtungen liegt. Wie in der Fig. 10, welche

sich gerade auf diesen Fall im dritten Gebiet bezieht, ersehen werden kann, entsteht nun eine gemischte Struktur von Tetragonal- und Digonallinien.

§ 2. Beobachtungen an der Dodekaederfläche. Ganz entsprechende Gesetzmäßigkeiten ergeben sich, wenn es sich um die Dodekaederfläche handelt, die die drei Hauptrichtungen [001], [111] und [110] enthält. Die regelmäßigen Pulverfiguren können auch hier nicht beobachtet werden, solange der Magnetisierungszustand, unter dem die Kristallscheibe gehalten ist, entweder im ersten oder im zweiten Gebiet liegt. Fällt der Magnetisierungszustand in das dritte Gebiet hinein, so entstehen senkrecht zum Feld auch Tetragonal- und Digonallinien, je nachdem das Feld parallel zur Tetragonal- oder Digonalachse ist. Fig. 11 und 13 beziehen sich darauf. Wie man daran deutlich sieht, stehen die beiden Arten der Linien betreff ihrer Schärfe in demselben Verhältnis wie in dem der oben erwähnten Tetragonalebene. Der Trigonalachse, welcher die leichteste Magnetisierungsrichtung des Nickelkristalls entspricht, fehlt das dritte Magnetisierungsgebiet, und daher fehlt auch die zugehörige Linienfigur.

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung der Fälle, in denen die Feldrichtung von den Hauptachsen abweicht. Im Gegensatz zum Fall der Tetragonalfläche bildet sich hier keine gemischte Struktur der Tetragonal- und Digonallinien, sondern die beiden Arten der Linien einzeln in allen Fällen, und zwar beherrscht die erstere Linienart das Zwischengebiet von [001] und [111] und die letztere das von [110] und [111]. Fig. 16 und 18 sind diese Zustandsbilder.

Erreicht der Magnetisierungszustand annähernd die Sättigung, so werden sämtliche Linien sehr stark zerstört und in mehrere kleine Teile aufgelöst. Im vollständigen Sättigungszustand ordnen sich sämtliche Bruchteile der Linien nach der [001]-Richtung, und alle Einzelheiten stehen auch senkrecht zur Feldrichtung. Man wird sie direkt beim Prüfen der Fig. 12, 14, 15, 17 und 19 finden.

§ 3. Beobachtungen an der Oktaederfläche. An der Oktaederfläche (111) ist der Sachverhalt etwas einfacher, und zwar bilden sich in dem dritten Magnetisierungsgebiet nur Digonallinien aus, die senkrecht zu einer der Digonalachsen stehen. Z. B. magnetisiert man einerseits die Kristallscheibe nach der [110]-Richtung, so entstehen die Digonallinien parallel zur [$\bar{1}\bar{1}2$]-Achse. Nimmt andererseits die Magnetisierung ihre Orientierung nach der [$\bar{1}\bar{1}2$]-Achse, die zwischen den beiden Digonalachsen [$\bar{1}01$] und [$0\bar{1}1$] liegt, so ist die Pulverfigur eine gemischte Struktur von beiden Digonallinien, die senkrecht zu [$\bar{1}01$] oder [$0\bar{1}1$] stehen; d. h., sie sind parallel zu [$1\bar{2}1$] oder [$\bar{2}11$]. Fig. 20 bezieht sich auf diesen Umstand.

Die Sättigungsfigur in dieser Ebene besteht auch aus den gebrochenen Linienelementen, bei deren Verteilung aber irgendeine Regelmäßigkeit nicht erkannt worden ist.

§ 4. Schlußbemerkung. Wir sind bei früheren Beobachtungen an den Eisenkristallen zu wiederholten Malen auf die Bemerkung geführt worden, daß es sich bei der Erscheinung, mit welcher wir jetzt beschäftigt sind, um die mit der Magnetostriktion zusammenhängende elastische Verspannung des magnetisierten Kristallgitters handelt. Es liegt nahe, die Pulverfigur, die sich auf der Würfelfläche des Eisenkristalls im zweiten Magnetisierungsgebiet ausbildet, in Zusammenhang zu bringen mit dem Poliereffekt, dem die Kristalloberfläche unterworfen war. Akulov[1]) hat kürzlich darauf hingewiesen, daß der auf die Oberfläche wirkende Druck je nach seiner Größe bedeutende Änderungen an der Figur hervorgerufen habe. Wir sind der Meinung, daß sich die Akulovsche Figur auf das Umklappmagnetisierungsgebiet bezieht, trotzdem Akulov und sein Mitarbeiter darauf nicht besonders hingewiesen haben. Durch das Akulovsche Resultat und auch durch unsere frühere Bemerkung, daß die Bildung der Pulverfigur auf der Würfelfläche von Eisenkristallen im zweiten Magnetisierungsgebiet erstens durch die Polierrichtung und zweitens durch den darauf folgenden Entmagnetisierungsprozeß gründlich beeinflußt wird, erscheint unser Problem zurückgeführt auf die dem Poliereffekt zugeschriebene künstliche Bildung der Blockierungsstruktur von Elementargruppen, die selbstverständlich leicht durch elastische oder magnetische Prozesse gestört wird. Es kommt jetzt noch darauf an, den Mangel an der genannten Struktur bei Nickelkristallen zur Frage zu stellen. Auf welchem Boden schließlich ein Ausgleich dieser beiden einander widersprechenden Erscheinungen einmal zustande kommen wird, läßt sich heute noch nicht übersehen.

Wenn wir nun weiter nach der Entstehungsursache der Pulverfigur im Drehmagnetisierungsgebiet fragen, so versteht es sich, daß elastische Verspannung im ganzen Kristallgitter durch den Akt hervorgerufen wird, daß sich die Magnetisierungsrichtungen der im allgemeinen in vier Teile[2])

---

[1]) N. Akulov u. S. Raewsky, Ann. d. Phys. **20**, 113, 1934. — [2]) Hier sei noch hinzugefügt, daß die ideale Remanenz I_r des Nickelkristalls gegeben ist durch:

$$I_r = I_\infty / \sqrt{3}\, l,$$

wo I_∞ die Sättigungsmagnetisierung und l den größten Richtungskosinus des Feldes gegen die Kantenrichtung bedeutet. Daraus ergibt sich die Remanenz des gewöhnlichen Nickelpolykristalls durch bloße Mittelung:

$$I_{r\,\mathrm{poly.}} = \frac{48}{4\pi} \frac{I_\infty}{\sqrt{3}} \int_0^{\pi/4} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\mathrm{ctg}^{-1}\cos\varphi} \frac{\sin\vartheta}{\cos\vartheta}\, \mathrm{d}\vartheta = 0{,}716\, I_\infty.$$

Feldrichtung →

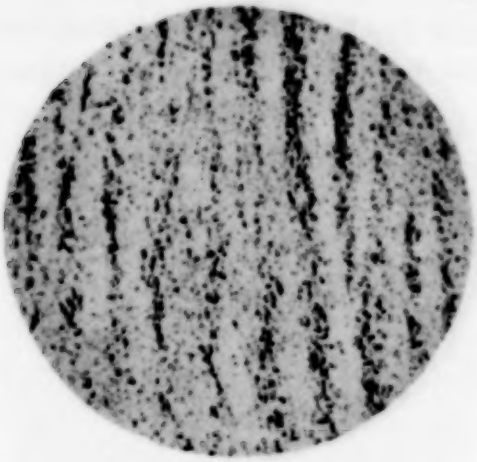


Fig. 1. × 35
Fläche (001). Feld [100].
$I = 290$.

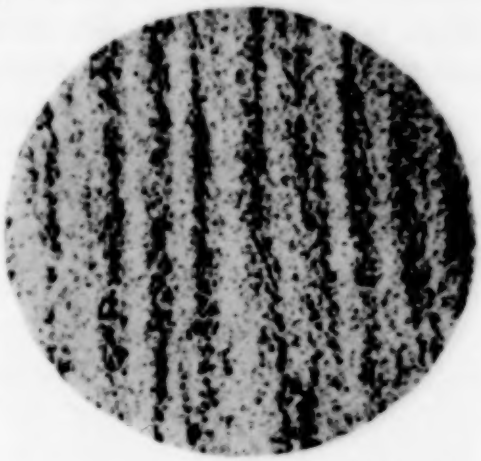


Fig. 2. × 35
Fläche (001). Feld [100].
$I = 350$.

Fig. 3. × 35
Fläche (001). Feld [100].
$I = 460$.

Fig. 4. × 35
Fläche (001). Feld [100].
$I = 500$.

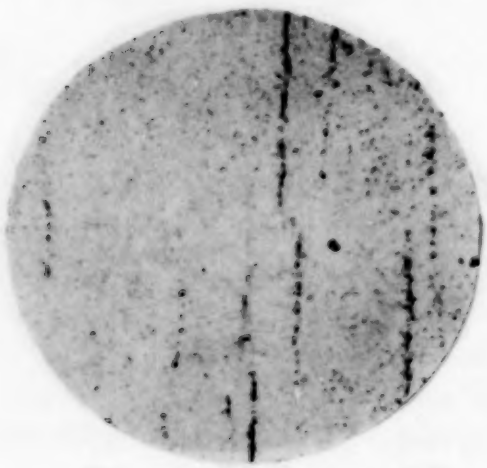


Fig. 5. × 35
Fläche (001). Feld [110].
$I = 300$.

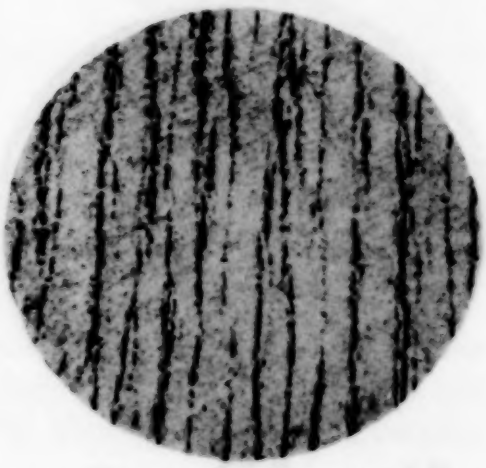


Fig. 6. × 35
Fläche (001). Feld [110].
$I = 400$.

Feldrichtung →

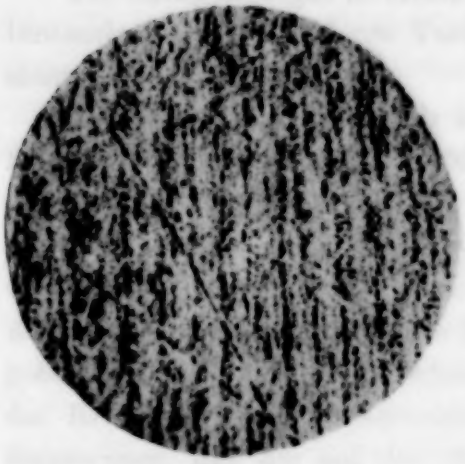


Fig. 7. × 35
Fläche (001). Feld [110].
$I = 480$.

Fig. 8. × 35
Fläche (001). Feld [110].
$I = 490$.

Fig. 9. × 35
Fläche (001). Feld [110].
$I = 500$.

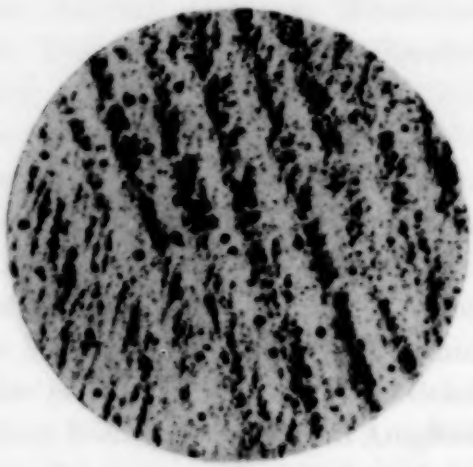


Fig. 10. × 35
Fläche (001). Feld 15° von [100].
$I = 350$.

Fig. 11. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld [001].
$I = 300$.

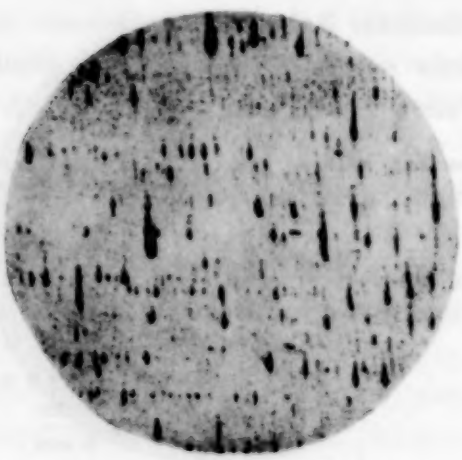


Fig. 12. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld [001].
$I = 490$.

Feldrichtung →

Fig. 13. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld [110].
$I = 350$.

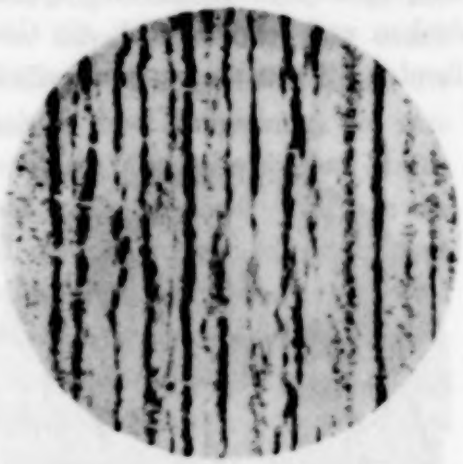


Fig. 14. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld [110].
$I = 500$.

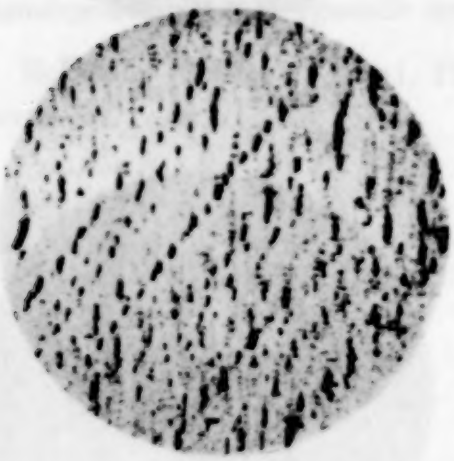


Fig. 15. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld [111].
$I = 500$.

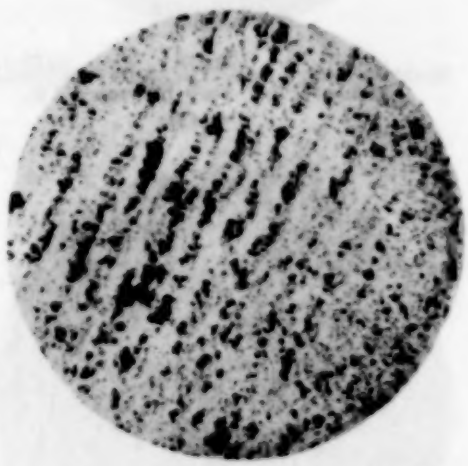


Fig. 16. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld 25° von [001].
$I = 400$.

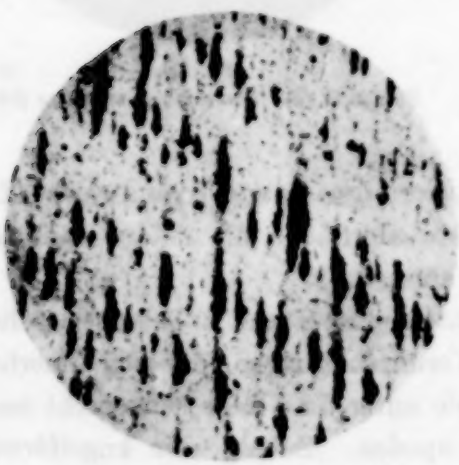


Fig. 17. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld 25° von [001].
$I = 490$.

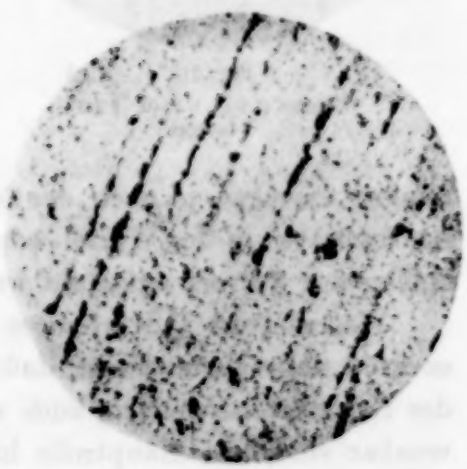


Fig. 18. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld 10° von [110].
$I = 420$.

aufgespalteten Elementargruppen nach der Feldrichtung kontinuierlich drehen und folglich auch die Gestaltänderungen der aneinander anschließenden Elementargruppen gefördert werden. Diese elastischen Verspan-

Feldrichtung →

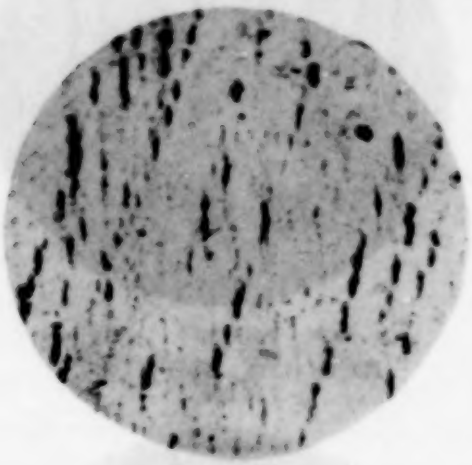


Fig. 19. × 35
Fläche $(1\bar{1}0)$. Feld 15° von [110].
$I = 490$.

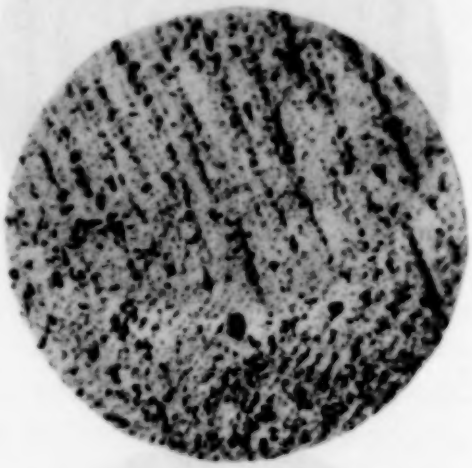


Fig. 20. × 35
Fläche (111). Feld $[\bar{1}\,\bar{1}\,2]$.
$I = 300$.

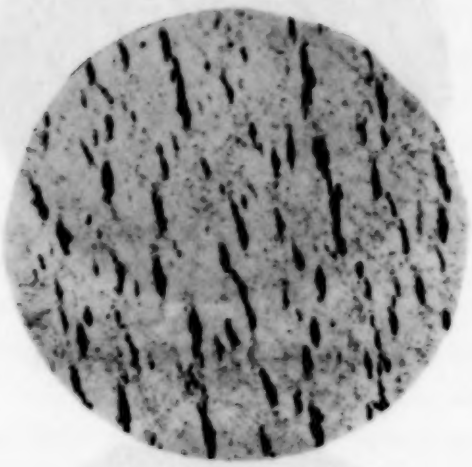


Fig. 21. × 35
Fläche (111). Feld $[\bar{1}\,\bar{1}\,2]$.
$I = 500$.

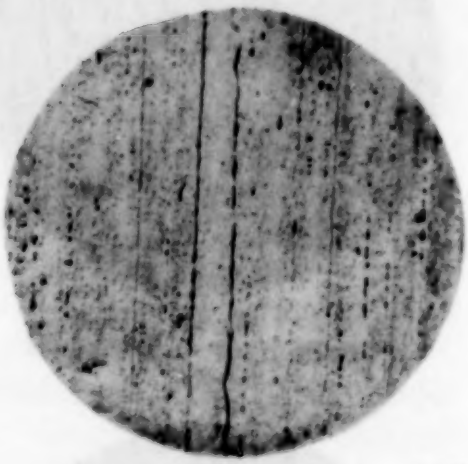


Fig. 22. × 35
Fläche (110). Ätzlinien parallel zu [001].

nungen erzeugen je nach der Magnetisierungsrichtung irgendwelche Diskontinuitäten in der Würfel- oder Dodekaederfläche, die als die Häufungsstellen des Pulvers aufgefaßt werden können.

Was nun die Pulverfiguren im Sättigungszustand anbelangt, so liegt es wohl nahe anzunehmen, daß die Verunreinigungen, die sich innerhalb des Kristalls ausscheiden, auch wenn sie unter dem Mikroskop nicht nachweisbar sind, die Hauptrolle hierbei spielen. Sobald eine kugelförmige

Verunreinigung an einer Stelle des Kristalls angenommen wird, wird die Verteilung der magnetischen Induktion in ihrer Umgebung sehr stark gestört, und folglich werden die Pulver nicht nur an der Stelle, die an die Kugel unmittelbar anschließt, sondern auch in ihrer Umgebung, die zum Feld senkrecht steht, angezogen. Die Verteilung der gebrochenen Linien parallel zur Kantenrichtung ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich die Verunreinigung im Mutterkristall ausscheidet, nicht unregelmäßig, sondern parallel zu Kantenrichtungen. Die Beweisführung dieser Behauptung wird nicht ohne weiteres geliefert, aber man kann die Ätzfigur von der Dodekaederfläche zu Hilfe nehmen, in der die Ätzlinien auch parallel zur Kantenrichtung laufen, wie in Fig. 22 gezeigt wird. Bei den Eisenkristallen verteilen sich die gebrochenen Pulverlinien der Sattigungsfiguren ganz unregelmäßig, der Unterschied gegenüber den Nickelkristallen besteht darin, daß die ersteren nach der Rekristallisationsmethode, die letzteren jedoch durch den Schmelzprozeß direkt hergestellt sind.

Hokkaido, Sapporo (Japan), Physikalisches Institut der Kaiserlichen Universität.

Sekundäreffekte der kosmischen Primärstrahlung.

Von **A. Schwegler** in Tübingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1935.)

Durch Abzählung von Zählrohrkoinzidenzen wurden die Sekundäreffekte untersucht, welche die kosmische Primärstrahlung beim Durchgang durch verschiedene Metalle auslöst. Es zeigte sich, daß die Primärstrahlung in den Metallen zwar Sekundärstrahlen auslöst, daß deren Zahl aber bei weitem nicht ausreicht, um die Koinzidenzen, welche durch sehr dicke Materieschichten hindurch noch beobachtet werden, allein diesen Sekundärstrahlen zuzuschreiben. Die Natur der Sekundärstrahlen wird näher untersucht; die Ergebnisse im einzelnen sind am Schluß der Arbeit in Ziff. 11 zusammengestellt.

1. Einleitung. Die Erfahrungen der letzten Jahre haben gelehrt, daß die kosmische Strahlung nach Durchgang durch die Atmosphäre aus verschiedenartigen Strahlungskomponenten besteht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sowohl ionisierende Teilchen als auch Wellenstrahlen in ihr enthalten sind. Weder mit der Wilson-Kammer noch mit Zählrohren ist es bisher gelungen, die einzelnen Strahlenarten einwandfrei voneinander zu trennen.

Neuerdings haben Geiger und Fünfer[1]) den Versuch gemacht, die verschiedenen Strahlenarten, die im Komplex der kosmischen Ultrastrahlen vorkommen, in ein einfaches Schema einzuordnen. Über dieses Schema wird in Ziff. 7 näheres mitgeteilt. Ein wesentlicher Punkt ist dabei, daß die Primärstrahlen aus geladenen Masseteilchen bestehen, da nach den theoretischen Überlegungen von Bethe und Heitler[2]) nur solche Teilchen allein das beobachtete hohe Durchdringungsvermögen besitzen können.

Die vorliegende Arbeit bringt Versuche, die zur Prüfung dieser Frage und zum Ausbau des von Geiger und Fünfer entworfenen Strahlenschemas durchgeführt wurden.

2. Meßmethode und Apparatur. Unter Anwendung eines Koinzidenzverstärkers nach dem Prinzip von Bothe[3]) wurden unter verschiedenen Bedingungen Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen ausgezählt. Die benutzten Zählrohre hatten eine Länge von 27 cm und einen Durchmesser von 3 cm. Sie waren für die ersten Messungen mit Luft von etwa 6 cm Hg gefüllt und zählten bei 1300 bis 1400 Volt Betriebsspannung. Eine im hiesigen Institut durchgeführte Untersuchung von Holzwarth[4]) machte klar,

---

[1]) H. Geiger u. E. Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935. — [2]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934. — [3]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929. — [4]) G. Holzwarth, Dissertation Tübingen 1934.

daß solche Zählrohre nicht quantitativ zählen, daß aber bei Argonfüllung von etwa 12 cm Hg und der gleichen Betriebsspannung ein Nutzeffekt von nahezu 100% erreicht werden kann. Aus diesem Grunde wurde später zu argongefüllten Zählrohren übergegangen, was in der Tat die Messungen sehr erleichterte, indem bei Dreifachkoinzidenzen die Koinzidenzzahlen auf rund das Doppelte anwuchsen.

Die Koinzidenzen wurden mit Hilfe eines elektromagnetischen Registrierwerkes gezählt, dessen Stellung im allgemeinen jede Stunde abgelesen wurde. Vielfach wurde auch eine im hiesigen Institut ausgeführte photographische Vorrichtung benutzt, die alle 20 Minuten den Stand des Zählwerks aufnahm. Nach den ersten Vorversuchen arbeiteten die Zählrohre und der Verstärker so sicher, daß über mehrere Wochen laufende Registrierungen durchgeführt werden konnten. Im allgemeinen waren zwei völlig unabhängige Apparaturen im Betrieb.

3. Die falschen Koinzidenzen (Nulleffekt). Bei den folgenden Messungen war die genaue Kenntnis der Zahl der falschen Koinzidenzen von großer Bedeutung, hauptsächlich deshalb, weil sie von derselben Größe war wie die Zahl der systematischen Koinzidenzen. Es ist aber unrichtig, aus den Einzelimpulsen n_i der Zählrohre Z_i und dem Auflösungsvermögen t des Verstärkers nach der bekannten Formel

$$k = 4\, n_1 n_2 n_3 t^2 \tag{1}$$

die Zahl der zufälligen Dreifachkoinzidenzen auszurechnen und diese als Nulleffekt vom Meßwert abzuziehen. Denn bei jeder Meßanordnung treten zwischen je zweien der drei Zählrohre systematische Koinzidenzen auf, die mit den Einzelimpulsen des dritten weitere falsche Koinzidenzen liefern. Bedeutet n_i die Zahl der Einzelimpulse und n_{ik} die Summe der systematischen und falschen Zweifachkoinzidenzen der Zählrohre Z_i und Z_k, so ist bei drei im Dreieck angeordneten Zählrohren die Zahl der falschen Koinzidenzen gegeben durch den leicht zu verifizierenden Ausdruck

$$K_f = 2\, t\, (n_{12} n_3 + n_{23} n_1 + n_{31} n_2) - 8\, n_1 n_2 n_3 t^2. \tag{2}$$

Die Zahl der Zweifachkoinzidenzen n_{ik}, sowie der Einzelimpulse n_i wurden während jeder Messung wiederholt abgezählt. Tabelle 1 macht an einem Einzelfall klar, wie die falschen Koinzidenzen ermittelt wurden. In der letzten Spalte findet man die Zahl k der rein zufälligen Dreifachkoinzidenzen, die mit weit auseinandergelegten Rohren bestimmt wurde. Daraus erhält man nach (1) für das Auflösungsvermögen $8{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec und nach (2) für die

Tabelle 1. Bestimmung der falschen Koinzidenzen.

	n_1	n_2	n_3	n_{12}	n_{23}	n_{31}	k
Beobachtete Teilchen . .	2670	3001	3242	1402	1640	1001	52
Meßdauer (min)	10	10	10	240	240	240	2400
Teilchen pro min . . .	267	300	324	5,84	6,83	4,17	0,022
Stat. Fehler Δ pro min .	$\pm$ 5	$\pm$ 5,5	$\pm$ 6	$\pm$ 0,16	$\pm$ 0,17	$\pm$ 0,13	$\pm$ 0,003

Zahl der falschen Koinzidenzen 5,95 $\pm$ 0,16 pro Stunde. Der Fehler des Nulleffektes $\Delta k_f = \pm 0{,}16$ pro Stunde ergibt sich dabei aus der Formel:

$$\Delta k_f = \pm 2t \sqrt{\begin{matrix} |\Delta n_{12} n_3|^2 + |n_{12} \Delta n_3|^2 + |\Delta n_{23} n_1|^2 + |n_{23} \Delta n_1|^2 \\ + |\Delta n_{31} n_2|^2 + |n_{31} \Delta n_2|^2 \end{matrix}}. \quad (3)$$

Soweit in der vorliegenden Arbeit Meßfehlergrenzen angegeben sind, wurden sie folgendermaßen bestimmt:

a) Wenn der Nulleffekt belanglos war, als Quadratwurzel aus der Anzahl N der beobachteten Koinzidenzen.

b) Wenn der Nulleffekt berücksichtigt werden mußte, als $\pm \sqrt{N + \Delta k_f^2}$.

Es sei darauf hingewiesen, daß in amerikanischen Arbeiten die Meßfehlergrenzen gelegentlich in anderer Weise berechnet sind und kleiner erscheinen als die hier angegebenen.

4. Koinzidenzen durch dicke Materieschichten. Bekanntlich vermag die Ultrastrahlung außerordentlich dicke Schichten von Materie zu durchdringen. Regener[1]) gelang es, die Ionisation der Ultrastrahlung auf dem Grund des Bodensees in einer Wassertiefe von 235 m noch zu messen, und Rossi[2]) fand hinter 1 m Blei über ein Drittel der an der Erdoberfläche vorhandenen Strahlen mit Hilfe einer Koinzidenzmethode wieder.

Die Frage, ob solche Koinzidenzen durch dicke Materieschichten jeweils von einem einzelnen ionisierenden Strahl ausgelöst werden, oder ob sie durch nichtionisierende Strahlen unter Mitwirkung von Sekundäreffekten entstehen, ist schon vielfach diskutiert worden. Schon Bothe und Kolhörster[3]) haben eingehende Untersuchungen darüber angestellt und sind zur Überzeugung gelangt, daß die Ultrastrahlung korpuskularer Natur ist, und daß jede Koinzidenz der oben angegebenen Art den Durchgang eines Korpuskularstrahles anzeigt. Neuerdings haben Anderson, Millikan und ihre Mitarbeiter[4]) diese Frage erneut aufgeworfen und sie in dem Sinne beantwortet, daß bei dicken Materieschichten die Koinzidenzen

[1]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933. — [2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — [3]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ebenda **56**, 751, 1929. — [4]) C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934.

nicht durch Einzelstrahlen, sondern auf dem Umweg über Sekundärprozesse entstehen. Sie stützten sich dabei auf Wilson-Aufnahmen, die nach der Methode von Blackett und Occhialini[1]) durch Zählrohrkoinzidenzen ausgelöst waren, aber einen die Rohre verbindenden Strahl nicht aufwiesen.

Bei dieser Sachlage schien es von großer Wichtigkeit, durch neue Versuche zur Klärung des Problems beizutragen. Bei der in Fig. 1 wiedergegebenen Anordnung lagen drei Zählrohre im Abstand von je 15,5 cm senkrecht untereinander. Zwischen die Rohre waren zwei 10 cm starke Bleiblöcke eingeschaltet, so daß ein Strahl, der die drei Zählrohre durchsetzte, gleichzeitig 20 cm Blei durchdringen mußte. Wurde nun das Zählrohr 2 um eine seinem Durchmesser entsprechende Strecke seitlich in die Stellung 2′ oder 2″ verschoben, so konnten Koinzidenzen —1—2′—3— bzw. —1—2″—3— nur infolge von Sekundäreffekten zustande kommen. Wären diese als die alleinige Ursache von Koinzidenzen durch dicke Materieschichten anzusehen, so hätte man keinen bedeutenden Unterschied zwischen den Koinzidenzzahlen bei der Zählrohrlage —1—2—3— und der Lage —1—2′—3— bzw. —1—2″—3— zu erwarten. Es wurden deshalb die Koinzidenzzahl —1—2—3— mit und ohne Blei zwischen den Rohren, ferner die Koinzidenzzahlen —1—2′—3— und —1—2″—3— mit Blei zwischen den Rohren abgezählt. In der zweiten Zeile der Tabelle 2 ist für jede Zählrohrlage die Gesamtzahl der beobachteten Koinzidenzen eingetragen. Davon sind abzuziehen die falschen Koinzidenzen, die nach Ziff. 3 ermittelt wurden und in der dritten Zeile der Tabelle stehen. In der vierten Zeile findet man die Zahl der systematischen Koinzidenzen pro Stunde.

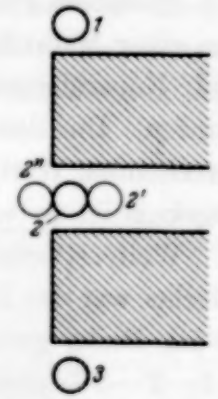


Fig. 1. Zur Entstehung von Koinzidenzen durch dicke Materieschichten.

Die Tabelle 2 zeigt überzeugend, daß die Koinzidenzzahl auf einen größenordnungsmäßig kleineren Betrag absinkt, wenn das mittlere Zählrohr

Tabelle 2. Koinzidenzzahlen bei Versuchsanordnung Fig. 2.

	—1—2—3— (ohne Pb)	—1—2—3— (mit Pb)	—1—2′—3— (mit Pb)	—1—2″—3— (mit Pb)
Meßdauer (Stunden) . . .	29,15	27,25	37,25	22,00
Beobachtete Koinzidenzen .	1563	1255	190	112
Falsche Koinzidenzen . .	128 ± 20,4	84 ± 19,1	145 ± 22,4	90 ± 13,2
Syst. Koinzidenzen/Stunde	49,2 ± 1,5	42,9 ± 1,5	1,2 ± 0,7	1,0 ± 0,8

[1]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.

aus dem Strahlengang herausgeschoben wird. Aber auch ein Unterschied zwischen den Koinzidenzzahlen —1—2′—3— und —1—2″—3— und damit ein Anzeichen für eine nachweisbare Wirkung von Doppelstrahlen aus Luft ließ sich nicht feststellen. Wir schließen also, daß der weitaus größte Teil der Koinzidenzen hinter dicken Bleischichten von einzelnen ionisierenden Strahlen ausgelöst wird. Wie einleitend (Ziff. 1) bemerkt wurde, können hierfür nur geladene Masseteilchen, z. B. Protonen, in Betracht kommen.

Nachdem meine Versuche abgeschlossen waren, erhielt ich Kenntnis von einer Meßreihe von Rossi und Bottecchia[1]), bei der mit demselben Ziel Koinzidenzzählungen bei Zählrohrabständen von 1 m ausgeführt wurden. Die den Zählrohrlagen —1—2—3— und —1—2′(2″)—3— entsprechenden Werte waren dort 2,2 pro Stunde und 0,28 pro Stunde. Dieses Ergebnis ist in voller Übereinstimmung mit meinen Messungen.

Weitere Versuche wurden von mir mit der Anordnung Fig. 2 ausgeführt. Hierbei war das Rohr 1 von den beiden anderen durch einen Bleiklotz von 20 cm Dicke getrennt. Es wurden die Koinzidenzen —1—2—3— und —1—2′—3— gezählt. Dabei fanden an Stelle der luftgefüllten Zählrohre zum Teil auch argongefüllte Rohre Verwendung. Aus der Tabelle 3, in die die Messungen getrennt für die Luft- und Argonzählrohre eingetragen sind, entnimmt man folgendes:

1. Wie beim vorangehenden Versuch mit der Anordnung Fig. 1 betragen die durch Sekundärprozesse ausgelösten Koinzidenzen —1—2′—3— nur einen geringen Bruchteil der Koinzidenzen —1—2—3—.

2. Die Koinzidenzen —1—2—3— wachsen bei argongefüllten Zählrohren auf rund das Doppelte an, wie auf Grund der Erhöhung des Nutzeffektes des einzelnen Zählrohres von 70 auf nahezu 100% zu erwarten ist.

3. Bei den Koinzidenzen —1—2′—3— konnte diese Zunahme nicht beobachtet werden. Dies ist meiner Ansicht nach darauf zurückzuführen, daß die relativ weichen Sekundärstrahlen infolge ihrer stärkeren Ionisation auch von luftgefüllten Zählrohren quantitativ registriert werden.

Tabelle 3.
Koinzidenzzahlen pro Stunde bei Versuchsanordnung Fig. 2.

	—1—2—3— (ohne Pb)	—1—2—3— (mit Pb)	—1—2′—3— (mit Pb)
Zählrohre mit Luft gefüllt	49,2 ± 1,5	42,9 ± 1,5	2,0 ± 0,5
Zählrohre mit Argon gefüllt	100,4 ± 1,8	77,5 ± 1,5	1,8 ± 0,6

[1]) B. Rossi u. G. Bottecchia, Ric. Sci. **5** [1]. 1934.

5. Einfluß der Breite des Bleiblocks in der Versuchsanordnung Fig. 2 auf die Koinzidenzzahl. Wenn Koinzidenzen hinter dicken Bleischichten nur auf dem Umweg über Sekundäreffekte zustande kämen (Millikansche Auffassung), so wäre beim Versuch Fig. 2 eine Zunahme der Koinzidenzen —1—2—3— zu erwarten, wenn der zwischen die Rohre eingeschaltete Bleiblock verbreitert wird. Denn die Häufigkeit von Sekundärprozessen ist um so größer, je mehr Materie der Strahlung ausgesetzt ist.

Mit der Anordnung Fig. 2 wurden deshalb die Koinzidenzen —1—2—3— bei einer Breite des Bleiblocks von 5, 10 und 15 cm gezählt. Dabei ergab sich stets innerhalb der Meßfehlergrenzen derselbe aus Tabelle 3 ersichtliche

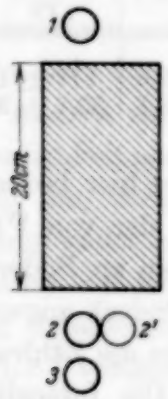


Fig. 2. Zur Entstehung von Koinzidenzen durch dicke Materieschichten.

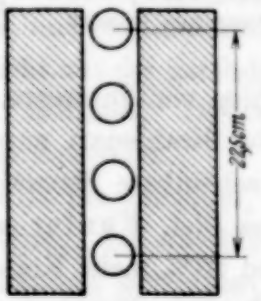


Fig. 3. Wirkung seitlicher Metallpanzer.

Wert von etwa 78 Koinzidenzen pro Stunde. Ein Gang der Koinzidenzzahl mit der Breite des Bleiblocks konnte also nicht festgestellt werden.

Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses ist natürlich zu beachten, daß hier sehr dicke Bleischichten (20 cm) benutzt wurden. Bei dünnen Schichten (bis zu etwa 2 cm Pb) tritt, wie schon Rossi[1]) gezeigt hat, eine Erhöhung der Koinzidenzen auf, wenn der zwischen den Zählrohren liegende Absorber verbreitert wird.

6. Sekundäreffekte aus seitlichen Metallpanzern. In diesem Zusammenhang sei auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß lediglich eine seitliche Panzerung des Strahlenganges (keine Vorfilterung!) eine beträchtliche Erhöhung der Koinzidenzzahl zur Folge hat. Fig. 3 zeigt eine Anordnung von vier untereinanderliegenden Zählrohren, deren Koinzidenzen einmal ohne Seitenpanzer und dann mit je 5 cm starken Panzern aus Blei, Eisen und Aluminium gezählt wurden. Der Übergang zu Vierfachkoinzidenzen hatte hier den Vorteil, daß der Nulleffekt vernachlässigt werden konnte.

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

Man sieht aus der Tabelle 4, daß der Blei- und Eisenpanzer eine Zunahme der Koinzidenzzahl von rund 40% bewirkt, der Aluminiumpanzer eine solche von etwa 16%. Die Ursache dieser zusätzlichen Koinzidenzen ist in sekundären und tertiären Prozessen zu suchen, die sich in dem seitlichen Panzermaterial abspielen. Überraschend ist, daß sich beim Übergang von Eisen- zu Bleipanzern kein Unterschied ergibt — trotz der großen Verschiedenheit der beiden Metalle in Dichte und Atomgewicht.

Tabelle 4. Wirkung seitlicher Metallpanzer.

	Panzer doppelseitig 5 cm			Kein Panzer
	Al	Fe	Pb	
Vierfachkoinzidenzen pro Stunde	141,5 ± 3,4	172 ± 2,6	172 ± 1,6	121,3 ± 2,0
Zusatzstrahlung aus Panzer	20,2 ± 4	50,7 ± 3,3	50,7 ± 2,6	

Es schien von Interesse, festzustellen, ob der hier beobachtete Effekt auf dieselbe Strahlenart zurückzuführen ist wie der von Fünfer[1]) nachgewiesene scheinbare Streueffekt der Ultrastrahlen an Boden- und Seitenpanzern aus Blei. Fünfer erhielt mit drei im Dreieck angeordneten Zählrohren rund 20% mehr Koinzidenzen, wenn unter die Zählrohre oder auch seitlich neben sie Bleiplatten gepackt waren. Die Intensität der Rückstrahlung hing von der Bleidicke ab und erreichte bei 0,6 cm Pb ihren Sättigungswert.

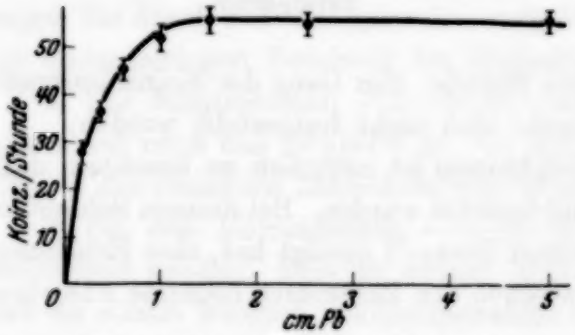


Fig. 4. Abhängigkeit der Seitenstrahlung von der Dicke des Bleipanzers.

Um einen Vergleich durchzuführen, wurde mit der Anordnung Fig. 3 ein Versuch mit Blei ausgeführt. Dabei wurde die Tiefe des Seitenpanzers festgestellt, aus der die Strahlen herauskommen, welche die zusätzlichen Koinzidenzen liefern. In Fig. 4 ist die Zahl der Vierfachkoinzidenzen für verschiedene Dicken des Seitenpanzers aufgetragen. Die vertikalen Striche geben ein Bild von der Meßgenauigkeit. Man sieht, daß die Koinzidenzzahl mit wachsender Panzerdicke anfangs rasch zunimmt und zwischen 1 und 1,5 cm Pb einen Sättigungswert erreicht. Da nach Fünfer die Sättigung für die Rückstrahlung schon bei 0,6 cm Pb erreicht wird, gewinnt man den

[1]) E. Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933.

Eindruck, daß die Strahlen, welche den Seiteneffekt hervorrufen, zum Teil härter sind als die Strahlen, welche zurückgestreut werden.

Fünfer konnte die von ihm beobachteten Streueffekte an Seiten- und Bodenpanzern dadurch wesentlich erhöhen, daß er eine Bleischicht von 1,6 cm Dicke über seine Zählrohranordnung legte. Ein entsprechender Versuch mit der Anordnung Fig. 3 brachte jedoch keine außerhalb der Meßfehlergrenze gelegene Erhöhung der Koinzidenzzahl. Dies liegt natürlich an der benutzten Geometrie und steht nicht im Widerspruch zu den Fünferschen Messungen.

7. Vorbemerkung zu den Messungen über die sekundäre Gleichgewichtsstrahlung. Sowohl beim Versuch Fig. 1 als auch beim Versuch Fig. 2 (Ziff. 4) wurde bei Zählrohrlage —1—2′—3— eine geringe Zahl von Koinzidenzen beobachtet, die nur durch Sekundärprozesse zustande gekommen sein konnten. Wir müssen sie einer Sekundärstrahlung zuschreiben, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach hinter der Bleischicht mit der durchdringenden Primärstrahlung im Strahlungsgleichgewicht befindet. Dieser Gleichgewichtsstrahlung wollen wir uns im folgenden zuwenden.

Die Diskussion der Ergebnisse wird sich einfacher gestalten, wenn wir dabei von dem Strahlenschema Gebrauch machen, das kürzlich Geiger und Fünfer (l. c.) veröffentlicht haben. Es handelt sich dabei kurz um folgendes:

Strahlung A: Primärstrahlung; geladene Masseteilchen; hohes Durchdringungsvermögen.

Strahlung B: Wellenstrahlen mit Quantenenergie von rund $300 \cdot 10^6$ e-Volt; Absorptionskoeffizient etwa $1{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ Pb.

Strahlung C: Elektronenzwillinge entstanden aus Strahlung B; mittlere Reichweite etwa 2 cm in Blei.

Strahlung D: Wellenstrahlung mit breitem Energiebereich; Quantenenergie rund 10^6 e-Volt; Bremsstrahlung der Strahlung C.

Strahlung E: Photo- und Compton-Elektronen, entstanden bei Absorption der Strahlung D.

8. Sekundärstrahlen aus Blei. Durch Ausbau des bereits mit der Anordnung Fig. 2 durchgeführten Versuchs konnte weiterer Aufschluß über die aus dem Blei austretende Sekundärstrahlung gewonnen werden. Es wurden die Koinzidenzen —1—2′—3— bei verschieden dicken Bleischichten zwischen den Zählrohren gezählt. Die Bleischichten wurden dabei von unten nach oben aufgebaut.

Tabelle 5 enthält die Einzelheiten der Meßreihe, die mit argongefüllten Zählrohren durchgeführt wurde. Die in Fig. 5 wiedergegebene Kurve stellt

das Ergebnis graphisch dar und zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf wie die Koinzidenzkurve von Rossi[1]) bzw. von Fünfer (l. c.). Insbesondere ist das Maximum deutlich ausgeprägt, wenn auch seine Lage nicht genau angegeben werden kann. Die beobachtete Intensität ist hier rund zehnmal kleiner als bei Fünfer. Dies ist teils auf den relativ großen Abstand der Zählrohre voneinander zurückzuführen, teils darauf, daß bei meinen Messungen die Bleischichten nicht über sondern zwischen den Zählrohren liegen.

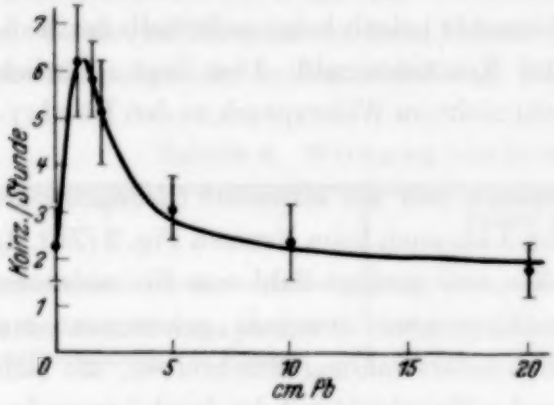


Fig. 5. Sekundärstrahlen aus Blei.

Nach übereinstimmenden Messungen verschiedener Autoren ist hinter 8 bis 10 cm Blei die Strahlung, welche die Sekundäreffekte auslöst (B-Strahlung aus Luft), so gut wie ganz absorbiert, so daß der Abfall bei noch größeren Bleidicken der Absorption der Primärstrahlung entsprechen sollte. Dies trifft auch beim vorliegenden Versuch innerhalb der bei der geringen Intensität allerdings erheblichen Meßfehlergrenze in der Tat zu. Hinter Bleischichten von mehr als 10 cm Dicke ist also offensichtlich die noch vorhandene Sekundärstrahlung mit der Primärstrahlung im Gleichgewicht. Man sieht, daß die Intensität dieser sekundären Gleichgewichtsstrahlung sehr schwach ist gegenüber der Intensität der Primärstrahlung, die durch die Koinzidenzen —1—2—3— gemessen wird und 77,5 Koinzidenzen pro Stunde beträgt.

9. Sättigungskurven der sekundären Gleichgewichtsstrahlung in Blei, Eisen und Aluminium. Wesentliche Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse der bisher bekannten Absorptions- und Sättigungskurven der sekundären Ultrastrahlung einstellten, lagen stets darin, daß man den Einfluß sekundärer und tertiärer Komponenten nicht oder nur unzulänglich abzuschätzen vermochte.

Bei den folgenden Messungen, die über die sekundäre Gleichgewichtsstrahlung in verschiedenen Metallen Aufschluß bringen sollten, war es daher von größter Bedeutung, die sie auslösende Primärstrahlung (A-Strahlen) auszusondern. Dies gelang mit der Versuchsanordnung Fig. 6, die sich von der bekannten Rossischen Koinzidenzanordnung zur Messung von Sekundär-

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

effekten prinzipiell dadurch unterscheidet, daß zwischen die Zählrohre während der gesamten Meßdauer ein 10 cm starker Bleiblock F eingeschaltet war. Da dieser nur die energiereichen A-Strahlen durchläßt, so können auf diese Weise nur solche Sekundärprozesse eine Koinzidenz hervorrufen, an denen ein A-Strahl beteiligt ist. Die aus der Luft kommende B- und C-Strahlung ist damit ausgeschaltet. Es wird also angenommen, daß eine Koinzidenz in der Weise entsteht, daß der A-Strahl die Rohre 1 und 3 durchsetzt, während er gleichzeitig einen Sekundärstrahl nach 2 entsendet. Von der Möglichkeit, daß derselbe A-Strahl sowohl beim Austritt aus dem oberen wie beim Austritt aus dem unteren Blei durch Sekundärstrahlen die Zählrohre zum Ansprechen bringt, sei hier abgesehen, da die Wahrscheinlichkeit dafür viel zu klein sein dürfte.

Die Zählrohre 1 und 3 bzw. 2 und 3, welche die Primärstrahlung ausblenden, hatten einen Abstand von 15,5 cm. Die Metalle, in denen die zu messenden Sekundäreffekte zustande kamen, wurden über den Rohren 1 und 2 in der aus der Fig. 6 ersichtlichen Weise

Tabelle 5. Sekundärstrahlen aus Blei.

	Bleidicke in cm							
	0	1	1,6	2	5	10	20	
Meßdauer (Stunden)	64,05	17,05	35,65	21,1	37,00	24,47	43,25	
Beobachtete Koinzidenzen . . .	807	454	765	538	607	373	633	
Falsche Koinzidenzen	672 ± 18,1	348	556 ± 12	430	491 ± 12	315 ± 6,5	557 ± 11,4	
Systematische Koinzidenzen . .	135 ± 33,8	106 ± 21,3	209 ± 30	108 ± 23,2	116 ± 27,4	58 ± 20,4	76 ± 26,6	
Syst. Koinzidenzen pro Stunde .	2,1 ± 0,6	6,2 ± 1,2	5,8 ± 0,8	5,1 ± 1,1	3,1 ± 0,7	2,4 ± 0,8	1,8 ± 0,6	

Tabelle 6. Sekundäre Gleichgewichtsstrahlung aus Blei.

Dicke von S in cm Pb	0	0,5	1	1,5	2	5	10	15
Dicke von S in g/cm²	0	5,67	11,3	17,0	22,7	56,7	113,4	170,1
Koinzidenzen pro Stunde .	1,5 ± 0,4	6,3 ± 0,7	7,5 ± 1,2	7,6 ± 0,8	7,3 ± 0,8	7,6 ± 0,6	7,2 ± 0,7	6,4 ± 0,6

aufgebaut. Die Dicke des Sekundärstrahlers S wurde bis zu 15 cm, im Falle des Aluminiums bis zu 19,9 cm variiert. Es wäre wünschenswert gewesen, die Aluminiumkurve bis zu noch größeren Dicken fortzuführen, doch mußte dies aus Materialmangel unterbleiben.

Tabelle 7. Sekundäre Gleichgewichtsstrahlung aus Eisen.

Dicke von S in cm Fe	0	1,3	2,2	3,6	6,2	11,2	16,2
Dicke von S in g/cm²	0	10,2	17,3	28,3	48,7	88	127,3
Koinz. pro Std. . .	1,5±0,4	5,9±0,6	7,7±0,9	8,6±0,7	8,5±0,6	8,7±0,9	8,7±0,8

Tabelle 8. Sekundäre Gleichgewichtsstrahlung aus Aluminium.

Dicke von S in cm Al	0	2,1	5,3	10,6	15,3	19,9
Dicke von S in g/cm²	0	5,67	14,3	28,6	41,3	53,7
Koinz. pro Std. . .	1,5 ± 0,4	5,5 ± 0,8	6,8 ± 0,7	9,1 ± 0,8	8,5 ± 0,8	8,6 ± 0,8

Die Koinzidenzzahlen sind in den Tabellen 6 bis 8 eingetragen. Sie stützen sich für alle Metalle auf je etwa 250 systematische Koinzidenzen pro Meßpunkt. Der Nulleffekt, der rund 10 Koinzidenzen pro Stunde betrug und auf etwa 3% genau bestimmt werden konnte, ist bereits ab-

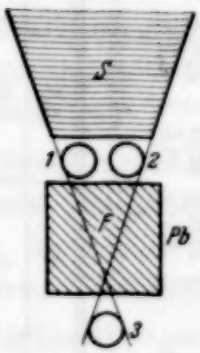


Fig. 6. Anordnung zur Messung der Sättigungskurven.

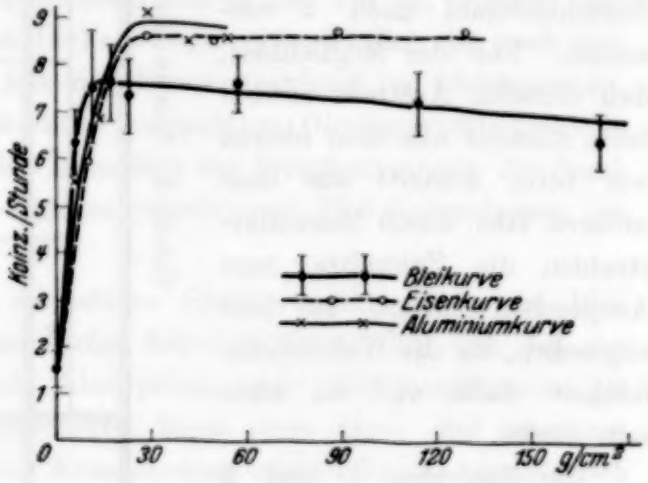


Fig. 7. Sättigungskurven der sekundären Gleichgewichtsstrahlung.

gezogen. In Fig. 7 sind die Meßergebnisse als Funktionen massenäquivalenter Schichten des Sekundärstrahlers S aufgezeichnet. Man erhält typische Sättigungskurven für die in S ausgelöste Sekundärstrahlung.

Betrachten wir zunächst die Bleikurve, für die die genauesten Messungen vorliegen. Sie unterscheidet sich von der Rossischen bzw. Fünferschen Koinzidenzkurve in erster Linie dadurch, daß sie nach Erreichen des Maximal-

wertes ganz langsam etwa in einem der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung entsprechenden Maße abnimmt. Die Reichweite der Sekundärstrahlen, für die uns die Sättigungsdicke ein Maß liefert, unterscheidet sich nicht nachweisbar von der Reichweite der C-Strahlen, die etwa 2 cm im Blei beträgt. Es ist daher naheliegend, die Entstehung der hier beobachteten Sekundärstrahlen ebenfalls auf das in Ziff. 7 entwickelte Schema zurückzuführen. An die Stelle der B-Strahlung aus Luft tritt in unserem Falle eine B-Strahlung aus Blei, die vermutlich bei Kernzusammenstößen der A-Strahlen mit Bleiatomen emittiert wird.

Die Frage, mit welcher Häufigkeit derartige Kerntreffer eintreten, läßt sich annähernd beantworten, wenn man die Zahl der Sekundärprozesse vergleicht mit der Zahl der Primärstrahlen, die von der Zählrohranordnung erfaßt werden. Die beiden Zählrohrpaare —1—3— und —2—3— zählten hinter 10 cm Blei zusammen etwa 500 Primärstrahlen in der Stunde. Nimmt man unter Berücksichtigung der Versuchsgeometrie an, daß diese 500 Primärstrahlen in den untersten 2 cm Blei rund 25 Sekundärprozesse auslösen, von denen die Apparatur sieben zählt, so kommt man zum Schluß, daß ein A-Strahl durchschnittlich alle 40 cm Blei *einen* Kernzusammenstoß erfährt.

Vergleicht man die Sättigungskurven der drei Metalle miteinander, so ist es überraschend, daß sie nur wenig mehr als die Meßfehlergrenzen voneinander abweichen. Denn bei Fünfer (l. c.) hatte das Verhältnis der Intensitäten für Blei, Eisen und Aluminium 1 : 0,8 : 0,5 betragen. Auch bei Geiger und Fünfer (l. c.) liegt die Eisenkurve wesentlich tiefer als die Bleikurve. Bei meinen Messungen scheint der Gang der Intensitäten mit dem Atomgewicht des Sekundärstrahlers sogar entgegengesetzt zu verlaufen. Diese Unterschiede beweisen ebenfalls, daß die in Fig. 7 dargestellten Kurven wesentlich andere Entstehungsursachen haben als die Rossische bzw. Fünfersche Kurve.

Was die Lage der Maxima anlangt, so reicht die Meßgenauigkeit nicht aus, um sichere Aussagen zu ermöglichen. Man gewinnt aber den Eindruck, daß für Eisen und Aluminium die Sättigung erst bei größeren Massen pro cm^2 erreicht wird als bei Blei. Eine Verschiebung der Sättigungsdicke beim Übergang von Blei zu Eisen ist auch von Geiger und Fünfer gefunden worden und ist hier wohl ebenso zu deuten wie dort.

10. Einfluß des Bleiblocks F. Die grundsätzliche Bedeutung des Bleiblocks *F* (Fig. 6) für den anfänglichen Verlauf der in Fig. 7 aufgezeichneten Sättigungskurven sollte aufs deutlichste hervortreten, wenn man sie mit einer Rossischen Koinzidenzkurve vergleicht, die unter den gleichen geometrischen Bedingungen aufgenommen ist. Außerdem müßte, wenn die

Deutung der Sättigungskurven richtig ist, die Zahl der Koinzidenzen für dicke Bleischichten praktisch unabhängig davon sein, ob der Bleiblock F eingeschaltet ist oder nicht.

Es wurden deshalb mit der Anordnung Fig. 6, aber jetzt ohne den Bleiblock F, bei verschiedenen Dicken des Absorbers S die Koinzidenzen abgezählt. Die Kurve I in Fig. 8 zeigt das Ergebnis der Messung. Zum Vergleich ist im selben Maßstab die Sättigungskurve für Blei aus Fig. 7 als Kurve II wiederholt.

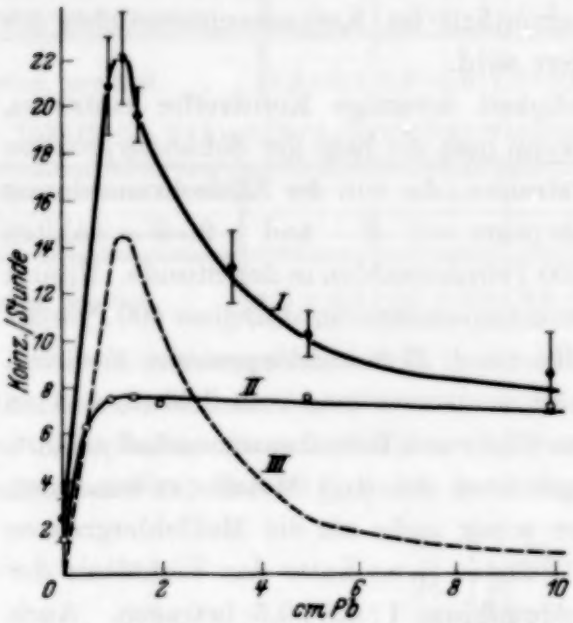


Fig. 8. Koinzidenzkurven bei Anordnung Fig. 6.
Kurve I: ohne Bleiblock F;
Kurve II: mit Bleiblock F;
Kurve III: Differenzkurve I—II.

Der Versuch hat die Erwartungen vollauf bestätigt. Die Kurve I besitzt das charakteristische, scharf ausgeprägte Maximum der Rossischen Koinzidenzkurve. Die maximale Intensität ist nahezu dreimal so groß wie die der Sättigungskurve II. Nach dem Maximum erfolgt ein steiler Abfall, so daß sich schließlich die Kurven I und II immer mehr nähern.

Bildet man aus den beiden Kurven I und II die Differenz, so erhält man die in Fig. 8 mit III bezeichnete Kurve. In dieser Kurve kommt nur die Wirkung der B- und C-Strahlung zur Geltung, während die Effekte, welche die Primärstrahlung unmittelbar in dem Blei auslöst, ausgeschaltet sind. Analysiert man die so erhaltene Kurve nach dem von Geiger und Fünfer angegebenen Verfahren, so erhält man für die B-Strahlung einen Absorptionskoeffizienten von etwa 1,4 cm^{-1} Pb und für die C-Strahlung einen solchen von etwa 0,5 cm^{-1} Pb, was einer mittleren Reichweite von 2 cm Pb entspricht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß die Koinzidenzen, welche durch dicke Materieschichten hindurch beobachtet werden, durch einzelne unmittelbar ionisierende Strahlen erzeugt werden und nicht etwa auf sukzessive Sekundäreffekte zurückgeführt werden können (Ziff. 3 bis 5).

2. Es wird gezeigt, daß bei vier senkrecht untereinanderliegenden Zählrohren die Koinzidenzzahl durch seitliche Panzerung beträchtlich erhöht werden kann. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um dieselben Effekte, die bereits Fünfer mit einer Dreiecksanordnung von Zählrohren beobachtet hat (Ziff. 6).

3. Die Intensität der Sekundärstrahlen, welche von der Primärstrahlung in den Metallen Blei, Eisen und Aluminium ausgelöst wird, wurde durch Aufnahme von Sättigungskurven bestimmt. Der Verlauf dieser Kurven ist für alle drei Metalle praktisch derselbe, er unterscheidet sich aber erheblich vom Verlauf der normalen Rossischen Koinzidenzkurve (Ziff. 8 und 9).

4. Durch Erfassung der Sekundäreffekte, welche die Primärstrahlung unmittelbar im Blei auslöst, konnte eine genauere Analyse der Rossischen Koinzidenzkurve durchgeführt werden, als es bisher möglich war (Ziff. 10).

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen in den Jahren 1934 bis 1935 durchgeführt. Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Dr. H. Geiger, dem ich für sein stets förderndes Interesse herzlichsten Dank ausspreche. Auch den Herren Dr. H. Fesefeldt und Dr. Erwin Fünfer bin ich für verschiedentliche Ratschläge zu Dank verpflichtet. Dank gebührt weiterhin der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Leihgaben an Herrn Prof. Dr. H. Geiger zur Durchführung dieser Arbeit beitrug.

Tübingen, im Mai 1935.

Ein neuer Aufbau der Weltgeometrie.

Von **Cornel Lanczos** in Lafayette, Ind. (Ver. St. Amer.).

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

Die Hamiltonsche kanonische Transformation, die die konjugierten Impulse als neue Reihe dynamischer Variabeln einführt, wird für die Relativitätstheorie fruchtbar gemacht. Neben den metrischen Fundamentaltensor g_{ik} tritt ein zweiter ihm konjugiert zugeordneter Tensor h_{ik}, der „Deformationstensor". Das Weltgeschehen stellt eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Tensoren dar. Die beiden Gruppen kanonischer Gleichungen tragen in ungezwungener Weise der Dualität von Gravitation und Elektrizität Rechnung. Die Gravitation baut sich auf den metrischen Tensor, die Elektrizität auf den Deformationstensor auf. Bei dem hier zugrunde gelegten quadratischen Wirkungsprinzip drückt das erste fundamentale Gleichungssystem die Proportionalität von Deformation und Spannung im Sinne der Elastizitätstheorie aus, während im zweiten System die gravitierende Wirkung des elektromagnetischen Spannungstensors zum Ausdruck kommt. Gegenüber dem auf antisymmetrische Größen aufgebauten Maxwellschen System ist die hier dargestellte Theorie als eine elastische Theorie des Äthers zu betrachten.

1. Einleitung. Die von Einstein für die Gravitation aufgestellten Feldgleichungen

$$R_{ik} = 0 \tag{1}$$

haben von Anfang an nur die Aufgabe gehabt, das von Materie und von Elektrizität freie Feld zu beschreiben. Daß sie gegenüber den Problemen der Materie versagen und auch die Elektrizität nicht umfassen, war von Anfang an ersichtlich. Es wurden darum in der Folgezeit mannigfache Versuche unternommen, über diese Gleichungen hinauszugehen, um zu einer umfassenden Theorie alles physikalischen Geschehens zu gelangen. Man sah sich dabei gezwungen, mit der Verallgemeinerung der Einsteinschen Gleichungen auch den ganzen Riemannschen Rahmen zu sprengen, da der offensichtlich antisymmetrische Charakter der Elektrizität, wie er in den Maxwellschen Gleichungen zum Ausdruck kommt, innerhalb der ganz auf symmetrische Tensoren aufgebauten Riemannschen Geometrie keiner Deutung fähig war. Die Geometrien von Weyl, Eddington, Einstein, Schouten geben das Riemannsche Linienelement preis und ersetzen es durch die viel weniger eingeschränkten Komponenten Γ^{α}_{ik} der Parallelverschiebung. Von gewissen formalen Analogien abgesehen haben diese Geometrien nie innere Überzeugungskraft gewinnen können.

In den letzten Jahren ist die ursprünglich auf Kaluza zurückgehende Auffassung wieder in breiterem Rahmen aufgegriffen worden, die vier-

dimensionale Welt durch eine fünfte Dimension zu bereichern. Diese überschüssige Dimension hat durch die *projektive* Auffassung von Veblen und Hoffmann eine plausible Deutung erfahren. In diesem Rahmen bewegen sich die Arbeiten von Einstein und Mayer, Veblen und Hoffmann, Schouten und van Dantzig, sowie anderer Autoren[1]).

Verfasser verfolgt seit einigen Jahren eine andere Idee. Man kann zeigen, daß in der Riemannschen Geometrie in ganz ungezwungener Weise ein *Vektor* in Erscheinung tritt, der ganz die Eigenschaften des elektromagnetischen Vektorpotentials besitzt. Dieser Vektor stellt sich bei der Integration der Feldgleichungen ein, wenn man die plausible Annahme macht, daß diese Feldgleichungen von einem obersten *Variationsprinzip* beherrscht sind[2]). Insbesondere scheint ein aus dem Einsteinschen Krümmungstensor R_{ik} *quadratisch* aufgebautes Wirkungsprinzip der Weltgeometrie übergeordnet zu sein und in natürlicher Weise Gravitation und Elektrizität zu liefern. Allerdings stellt sich das antisymmetrische Gebilde der elektromagnetischen Feldstärke erst auf dem Umwege der Lorentzschen Kraft ein, während die primäre Bedeutung dem *Vektorpotential* zukommt.

Die intensive Beschäftigung mit den Prinzipien der Hamiltonschen Dynamik haben Verfasser kürzlich einen neuen Weg zum Aufbau der Feldgleichungen gewiesen. Erst die neue mathematische Formulierung und ihre physikalische Interpretation klärt in vollem Umfange die wechselseitige Bedeutung von Gravitation und Elektrizität auf und führt zu einer inneren Geschlossenheit, die sehr für die Richtigkeit der Theorie zu sprechen scheint[3]).

2. Die Hamiltonsche kanonische Transformation der Dynamik und ihre relativitätstheoretische Verwertung. Bekanntlich hat Hamilton in der analytischen Mechanik eine ungewöhnlich brillante Transformation entdeckt, welche die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen in ein neues Gleichungssystem viel einfacherer Struktur: die kanonischen Gleichungen überführt.

---

[1]) Zwecks Literatur und zusammenfassende Darstellung der Grundlagen dieser Richtung vgl. O. Veblen, Projektive Relativitätstheorie. Berlin, J. Springer, 1933. — [2]) C. Lanczos, ZS. f. Phys. **73**, 147, 1931; **75**, 63, 1932; im folgenden als II und III zitiert. Wir benötigen ferner einige Formeln aus einer älteren Arbeit des Verfassers, ebenda **31**, 112, 1925; zitiert als I. — [3]) Ein Fortschritt in der mathematischen Formulierung einer Theorie ist freilich vom Standpunkt des Experimentalphysikers immer bloß als argumentum ad hominem zu betrachten. Tatsache aber ist, daß fast alle großen Fortschritte der theoretischen Physik aus der Entdeckung neuer mathematischer Zusammenhänge hervorgegangen sind.

Der Hamiltonsche Kunstgriff besteht darin, daß man die „konjugierten Impulse"

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \tag{2}$$

als neue Reihe unabhängiger dynamischer Variabeln neben den bisherigen Lagekoordinaten q_k einführt. Man konstruiert ferner an Stelle der Lagrangeschen Funktion L die „Hamiltonsche Funktion"

$$H = \sum p_k \dot{q}_k - L, \tag{3}$$

wobei man die $\dot{q}_k$ aus (2) zu eliminieren hat, so daß H eine Funktion der neuen Variabeln q_k, p_k wird:

$$H = H(q_k, p_k). \tag{4}$$

Das ursprüngliche Variationsprinzip mit dem Integral

$$I = \int_{t_1}^{t_2} L(q_k, \dot{q}_k)\, \mathrm{d}t \tag{5}$$

wird in ein vollständig äquivalentes neues Variationsprinzip mit dem „kanonischen Integral"

$$I = \int_{t_1}^{t_2} [\sum p_k \dot{q}_k - H(q_k, p_k)]\, \mathrm{d}t \tag{6}$$

übergeführt, wobei aber jetzt außer den q_k auch die p_k als unabhängige Veränderliche zu variieren sind. Der Vorteil des neuen Prinzips ist, daß jetzt die $\dot{q}_k$ nur noch in einer besonders einfachen, nämlich *linearen* Form im Integranden auftreten, an Stelle der beliebig komplizierten funktionalen Abhängigkeit in der ursprünglichen Lagrangeschen Funktion. Eine ähnliche Reduktion auf eine Normalform kann bei beliebigen Variationsproblemen durchgeführt werden[1]).

Die weitgehende Anwendbarkeit der beschriebenen Transformation erhellt aus der Tatsache, daß dieselbe Methode mit demselben Resultat unverändert bestehen bleibt, wenn die Geschwindigkeiten $\dot{q}_k$ durch irgendwelche sonstige dynamische Variable ersetzt werden. Ferner überträgt sich die Methode ohne Änderung auch auf den Fall *mehrdimensionaler* Variationsprobleme. In der Mechanik der Kontinua ist die kanonische Transformation in der Tat schon mit Erfolg angewendet worden[2]).

---

[1]) Vgl. die Arbeit des Verfassers in den Ann. d. Phys. (5) **20**, 653, 1934, insbesondere Kap. 1, wo die allgemeine Reduktionsmethode ausführlich behandelt wird. — [2]) Vgl. den überaus reichhaltigen Artikel von E. Hellinger in der Enc. d. math. Wiss. IV, 4. Teilband, S. 601—694, insbesondere S. 654. Leipzig, B. G. Teubner.

Auch für die allgemeine Relativitätstheorie kann die kanonische Transformation mit großem Vorteil verwertet werden. Wir denken uns eine Riemannsche Mannigfaltigkeit gegeben mit dem Linienelement[1]):

$$ds^2 = g_{ik}\, dx_i\, dx_k. \tag{7}$$

Die Feldgleichungen dieser Geometrie sollen ein *Wirkungsprinzip* besitzen. Die Lagrangesche Funktion[2]) dieses Wirkungsprinzips soll eine Invariante sein, die sich aus den g_{ik} und dem in seiner fundamentalen Bedeutung von Einstein erkannten Krümmungstensor R_{ik} aufbaut[3]):

$$L = L(g_{ik}, R_{ik}). \tag{8}$$

Hier liegt nun ein Lagrangesches Problem vor, das einem gewöhnlichen mechanischen Problem weitgehend analog ist. Die Komponenten g_{ik} des metrischen Tensors kann man als die *Lagekoordinaten* q_k eines mechanischen Systems betrachten. Die Komponenten des Krümmungstensors sind zu den *Geschwindigkeiten* $\dot{q}_k$ des mechanischen Problems in Analogie zu setzen. Wir führen darum als neue konjugierte Variable die *partiellen Ableitungen der Lagrangeschen Funktion nach den* R_{ik} ein. Diese Größen bilden aus invariantentheoretischen Gründen die kontravarianten Komponenten eines symmetrischen Tensors. Wir wollen diesen neuen, zu g_{ik} kanonisch konjugierten Tensor mit h_{ik} bezeichnen und aus später zu erklärenden Gründen „Deformationstensor" nennen. Es ist also

$$h^{ik} = \frac{\partial L}{\partial R_{ik}}. \tag{9}$$

Wir führen ferner die Hamiltonsche Funktion H ein im Sinne folgender Definition:

$$H = R_{ik}\, h^{ik} - L. \tag{10}$$

Hierbei ist wesentlich, daß die R_{ik} auf Grund der Gleichungen (9) durch die h^{ik} ersetzt werden. Es ist also H zu betrachten als eine Funktion der g_{ik} und h^{ik}:

$$H = H(g_{ik}, h^{ik}). \tag{11}$$

---

[1]) Von der Einsteinschen Summationsvorschrift, wonach über gleiche Indizes automatisch zu summieren ist, wird durchweg Gebrauch gemacht. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der üblichen Bezeichnungsweise wurde die Skalare t^a_a, die zu einem symmetrischen Tensor t_{ik} gehört, kurz mit t bezeichnet. — [2]) In der Literatur wird der Integrand des Wirkungsprinzips gewöhnlich als „Hamiltonsche Funktion" bezeichnet. In Hinblick auf die Mechanik und die im folgenden vorzunehmende Transformation wäre diese Bezeichnung irreführend und muß durch „Lagrangesche Funktion" ersetzt werden. — [3]) Bezüglich einer ausführlicheren Begründung dieses Ansatzes siehe II, S. 149—151.

Das ursprüngliche Wirkungsprinzip wird nunmehr ersetzt durch das folgende neue, mit dem ursprünglichen völlig äquivalenten Prinzip: Es soll das Integral

$$I = \int (R_{ik} h^{ik} - H) \sqrt{g}\, \mathrm{d}v \tag{12}$$

($\mathrm{d}v = \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_4$) zu einem Extremum gemacht werden[1]).

Die Hamiltonsche Funktion enthält nur die g_{ik} und h_{ik}, also keinerlei Differentiationen. Die Differentiationen sind nur in den R_{ik} vorhanden, die nur noch *linear* im Wirkungsprinzip auftreten.

Wir haben gute Gründe, zu verlangen, daß das Wirkungsprinzip die Krümmungskomponenten nicht höher als *linear* enthalten soll. Nur dadurch wird das Superpositionsprinzip gewährleistet. Nur dadurch werden auch die resultierenden Feldgleichungen von bloß *zweiter* Ordnung (und nicht vierter Ordnung), was in Hinblick auf die Feldgleichung des Newtonschen Gravitationspotentials zu erwarten ist. *Vor* Einführung der kanonischen Transformation (12) führt die Forderung der Linearität eindeutig zur Invarianten

$$R = R_{ik} g^{ik} \tag{13}$$

als Lagrangescher Funktion, die in der Tat dem Wirkungsprinzip der Einsteinschen Feldgleichungen (1) zugrunde liegt. *Nach* Ausführung der kanonischen Transformation ist die Forderung der Linearität nicht mehr geeignet, eine Auswahl in der Lagrangeschen Funktion zu treffen. Die Linearität des Wirkungsprinzips in den R_{ik} bleibt bei *beliebiger* Lagrangescher Funktion bewahrt. Wir haben also keinen zwingenden Grund mehr — nicht einmal für das materiefreie Feld — uns an die Invariante (13) und die daraus hervorgehenden Feldgleichungen (1) zu klammern. Ja, vom Standpunkt der Hamiltonschen Umformung stellt der Einsteinsche Ansatz einen besonders *entarteten Grenzfall* dar. Für die Wahl $L = R$ *verschwindet* nämlich die Hamiltonsche Funktion H identisch, was in sich schon die ungenügende Beschaffenheit dieses Ansatzes beweist.

Jetzt verstehen wir, wie eine vorerst rein *mathematische* Umformung zu wesentlich neuen physikalischen Konsequenzen führen kann. Die physikalisch plausible Forderung, daß das Wirkungsprinzip die R_{ik} linear enthalten soll, führt in der ursprünglichen Lagrangeschen Behandlung des Variationsprinzips zu einer weitgehenden *Einschränkung* der fundamentalen Invarianten. Erst die kanonische Behandlung dringt bis zu den wahren

[1]) Verfasser weiß aus mündlicher Mitteilung, daß dieselbe fundamentale Umformung ungefähr gleichzeitig und von ihm unabhängig auch von seinem Kollegen, Prof. E. S. Akeley, Purdue Univers. Lafayette, Ind., gefunden worden ist.

Grenzen der physikalischen Anwendbarkeit der Riemannschen Geometrie vor, indem sie die verlangte Linearität *ohne* jede Einschränkung der Fundamentalinvarianten herstellt, sofern diese Invariante bloß die Eigenschaft besitzt, aus den R_{ik} und den g_{ik} *allein* aufgebaut zu sein. Statt einer Spezialisierung der Wirkungsfunktion läßt die Erfüllung der Linearitätsforderung jetzt den Schluß zu, daß gerade die kanonische Formulierung der Feldgleichungen denjenigen Aufbau der Riemannschen Geometrie erzielen dürfte, der für eine physikalische Interpretation unmittelbar geeignet ist. Dies zeigt sich in der Tat bestätigt. Dabei geht die Elektrizität, wie die folgenden Ausführungen zeigen, nunmehr automatisch in der Weltgeometrie auf. Verfasser zweifelt nicht, daß der künftige Ausbau der Theorie dasselbe auch für die Wellenmechanik nachweisen wird, wenn auch nicht in ihrer heute akzeptierten Interpretation.

Die Lagrangesche Funktion L bzw. die ihr zugeordnete Hamiltonsche Funktion H ist vorerst noch gänzlich unbestimmt. Um zu jener eindeutig bestimmten Geometrie zu gelangen, die in der Welt realisiert ist, müssen wir nach einem Prinzip suchen, das die fundamentale Invariante des Wirkungsprinzips weiter einzuschränken gestattet.

Wie Verfasser bereits in II, Kap. 2 ausgeführt hat, legt die plausible Forderung der „Eichinvarianz" einen aus den R_{ik} *quadratisch* aufgebauten Ansatz nahe. Es stehen uns dann die beiden Invarianten

$$I_1 = R_{ik} R^{ik} \tag{14}$$

und

$$I_2 = R^2 \tag{15}$$

zur Verfügung, die miteinander linear verbunden werden können. Wir kommen so zu einer Lagrangeschen Funktion von der Form

$$L = \tfrac{1}{2} (\alpha R_{ik} R^{ik} + \beta R^2) \tag{16}$$

mit den beiden vorerst unbestimmten Konstanten α und β. Die eine von diesen Konstanten könnte durch Wahl einer natürlichen Einheit für die Energiedichte auf 1 normiert werden. Die andere Konstante ist dann eine reine Zahl. Wir wollen aber vorerst die beiden, den *elastischen Konstanten isotroper Körper* analogen Konstanten α und β beibehalten und ihren Wert nicht näher einschränken.

Der konjugierte Tensor h^{ik} wird jetzt:

$$h^{ik} = \alpha R^{ik} + \beta R g^{ik}. \tag{17}$$

Ferner ergibt sich

$$R_{ik} h^{ik} = 2 L \tag{18}$$

und somit

$$H = R_{ik} h^{ik} - L = L. \tag{19}$$

Infolge des quadratischen Ansatzes werden Lagrangesche *Funktion* und Hamiltonsche *Funktion einander gleich*[1]).

Im Sinne der allgemeinen Vorschrift haben wir R_{ik} durch h_{ik} auszudrücken und in die Hamiltonsche Funktion einzuführen. Durch Verjüngung ergibt sich aus (17):

$$h = (\alpha + 4\beta)\, R \tag{20}$$

und somit

$$R_{ik} = \frac{1}{\alpha} h_{ik} - \frac{\beta}{\alpha(\alpha + 4\beta)} h\, g_{ik}. \tag{21}$$

Führen wir zwei neue Konstanten ein durch

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1 &= \frac{1}{\alpha}, \\ \varkappa_2 &= \frac{\beta}{\alpha(\alpha + 4\beta)}, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

so wird:

$$R_{ik} = \varkappa_1 h_{ik} - \varkappa_2 h g_{ik} \tag{23}$$

und

$$H = \tfrac{1}{2} R_{ik} h^{ik} = \tfrac{1}{2} (\varkappa_1 h_{ik} h^{ik} - \varkappa_2 h^2). \tag{24}$$

3. Die beiden fundamentalen Gleichungssysteme. Im Hamiltonschen Wirkungsprinzip (12) sind sowohl die g_{ik} wie die h_{ik} gänzlich unabhängig voneinander zu variieren. So ergeben sich zwei Systeme von Gleichungen, die man als die *kanonische Form der Feldgleichungen* bezeichnen kann. Das erste System der kanonischen Gleichungen ergibt sich besonders einfach, da die h_{ik} (entsprechend den p_k im mechanischen Problem) *ohne Ableitungen* auftreten. Variation der h^{ik} ergibt unmittelbar:

$$R_{ik} = \frac{\partial H}{\partial h^{ik}} \tag{25}$$

als erstes System der kanonischen Gleichungen, entsprechend der Gleichung

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \tag{26}$$

der Hamiltonschen Dynamik.

Um das konjugierte System zu erhalten, müssen wir nach den g_{ik} vairieren. Hier ist vor allem die Variation des Krümmungstensors R_{ik} von Bedeutung. Diese Variation stellt einen linearen kovarianten Differentialoperator der Variation

$$\delta g_{ik} = \gamma_{ik}$$

---

[1]) In der Mechanik ist bekanntlich $L = T - V$ und $H = T + V$, wo T die kinetische, V die potentielle Energie bedeutet. Unser Ansatz entspricht den Verhältnissen der Mechanik, wenn die Energie als *rein kinetisch* aufgefaßt wird.

dar. Wir entnehmen den Ausdruck einer älteren Arbeit des Verfassers[1]):

$$\delta R_{ik} = \varrho_{ik}$$

$$= \frac{1}{2}\left[\Delta\gamma_{ik} - \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \chi_k}{\partial x_i}\right) + R^a_i \gamma_{ka} + R^a_k \gamma_{ia} - 2 R_{iak\beta}\gamma^{a\beta}\right]. \quad (27)$$

Der Vektor χ_i hat folgende Bedeutung:

$$\chi_i = \frac{\partial \gamma^a_i}{\partial x_a} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}, \quad (28)$$

während das Symbol Δ den üblichen Laplaceschen Operator bedeutet, in invarianter Formulierung:

$$\Delta = g^{a\beta}\frac{\partial^2}{\partial x_a \partial x_\beta}. \quad (29)$$

Das Symbol ∂ soll überall die Operation der „kovarianten Differentiation" andeuten.

Wir benötigen auch den „adjungierten Differentialoperator" $\bar{D}(\gamma_{ik})$ des linearen Operators $\varrho_{ik} = D(\gamma_{ik})$. Dieser wird:

$$\bar{D}(\gamma_{ik}) = \frac{1}{2}\left[\Delta\gamma_{ik} - \left(\frac{\partial \bar{\chi}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \bar{\chi}_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \bar{\chi}^a}{\partial x_a} g_{ik}\right)\right.$$
$$\left. + R^a_i \gamma_{ka} + R^a_k \gamma_{ia} - 2 R_{iak\beta}\gamma^{a\beta}\right]. \quad (30)$$

Hier ist $\bar{\chi}_i$ gesetzt für folgenden Vektor:

$$\bar{\chi}_i = \frac{\partial \gamma^a_i}{\partial x_a}. \quad (31)$$

Wir wollen den Operator $\bar{D}$ auf den Tensor h_{ik} anwenden und den so gewonnenen symmetrischen Tensor als Θ_{ik} bezeichnen. Wir setzen also:

$$\Theta_{ik} = \frac{1}{2}\left[\Delta h_{ik} - \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \sigma_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \sigma^a}{\partial x_a} g_{ik}\right)\right.$$
$$\left. + R^a_i h_{ka} + R^a_k h_{ia} - 2 R_{iak\beta} h^{a\beta}\right], \quad (32)$$

mit der Bezeichnung

$$\sigma_i = \frac{\partial h^a_i}{\partial x_a}. \quad (33)$$

In der Größe Θ_{ik} haben wir den zu R_{ik} konjugierten Differentialoperator erhalten, der im zweiten kanonischen System an die Stelle von R_{ik} zu treten hat. Hier haben wir das $-\dot{p}_k$ der konjugierten Gleichung

$$-\dot{p}_k = \frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (34)$$

[1]) Siehe I, S. 117, Gleichung (16).

der gewöhnlichen Mechanik[1]). Jetzt müssen wir noch in H und $\sqrt{g}$ nach den g_{ik} variieren, wo aber keinerlei Ableitungen mehr vorkommen. Es resultiert als *zweites* oder *konjugiertes System* der fundamentalen Feldgleichungen die folgende Beziehung:

$$\Theta^{ik} = \frac{\partial H}{\partial g_{ik}} - \frac{1}{2} L g^{ik}. \tag{35}$$

Spezialisieren wir insbesondere die Hamiltonsche Funktion in der Form (24), so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial h^{ik}} &= \varkappa_1 h_{ik} - \varkappa_2 h g_{ik}, \\ \frac{\partial H}{\partial g_{ik}} &= \varkappa_1 h^{i\alpha} h^k_\alpha - \varkappa_2 h h^{ik} \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

und die beiden fundamentalen kanonischen Feldgleichungen werden:

$$\left.\begin{aligned} R_{ik} &= \varkappa_1 h_{ik} - \varkappa_2 h g_{ik}, \\ \Theta^{ik} &= \varkappa_1 h^{i\alpha} h^k_\alpha - \varkappa_2 h h^{ik} - \tfrac{1}{2} H g^{ik}. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Den Tensor Θ_{ik} wollen wir aus später zu ersehenden Gründen als „konjugierten Materietensor" bezeichnen.

4. Die fundamentale Divergenzidentität. Ein allgemein kovariantes Feldgleichungssystem, das eine Riemannsche Geometrie charakterisiert, muß eine innere vektorielle Identität erfüllen. Infolge der freien Koordinatenwahl können nämlich vier von den g_{ik} frei vorgeschrieben werden, was die Zahl der Unbekannten auf sechs vermindert. Dementsprechend muß auch die Zahl der unabhängigen Gleichungen auf sechs zurückgehen. In der Tat zeigt man in der Relativitätstheorie ohne Schwierigkeit, daß die Divergenz eines aus einem invarianten Variationsprinzip abgeleiteten Feldgleichungssystems immer identisch verschwindet. Z. B. erhält man durch Variation der Invarianten R den Tensor

$$T_{ik} = R_{ik} - \tfrac{1}{2} R g_{ik}, \tag{38}$$

den „Materietensor" der Einsteinschen Theorie. Die Divergenzfreiheit dieses Tensors drückt die Erhaltung von Impuls und Energie aus.

Für unsere jetzigen Zwecke müssen wir eine *Verallgemeinerung* dieses Divergenzsatzes vornehmen, da in unserem Wirkungsprinzip außer den g_{ik} auch noch die h_{ik} zu variieren sind. In enger Anlehnung an die übliche Ableitung läßt sich diese Verallgemeinerung leicht finden.

---

[1]) Strenggenommen müßte Θ_{ik} noch um den Term $^1/_2 L_1 g_{ik}$ ergänzt werden, wo L_1 nach (49) definiert ist. Es ist jedoch zweckmäßig, diesen Term auf die rechte Seite der kanonischen Gleichung hinüberzunehmen und mit dem analog gebautenTerm $^1/_2 H g_{ik}$ zu $-\,^1/_2 L g_{ik}$ zu vereinen.

Die Variation des Wirkungsprinzips (12) läßt sich — unter Weglassung eines eventuellen Oberflächenintegrals über die Berandung des Gebietes — in folgender Form anschreiben:

$$\delta I = \int (A^{ik}\,\delta g_{ik} + B^{ik}\,\delta h_{ik})\,\sqrt{g}\,\mathrm{d}v. \tag{39}$$

Nun benutzen wir die Tatsache, daß I eine *Invariante* ist. Es kann also eine beliebige infinitesimale Transformation der Koordinaten:

$$x_i = x_i' + \varepsilon\,\varphi^i \tag{40}$$

keine Änderung von I erzeugen, sofern diese Transformation rein auf das *Innere* des Gebietes beschränkt ist. Es muß also die Variation von I, erzeugt durch eine solche Transformation, automatisch verschwinden, was immer auch sonst die Werte von A_{ik} und B_{ik} sein mögen, also ganz unabhängig von der Erfüllung der Feldgleichungen. Um die daraus sich ergebende Beziehung zwischen den A_{ik} und B_{ik} aufzufinden, müssen wir in (39) die spezielle, infolge der Koordinatentransformation (40) verursachte Variation der g_{ik} und h_{ik} einführen. Diese Variation wird durch zwei Umstände bedingt. Einerseits infolge der Ortsveränderung selbst, andererseits infolge der Transformationseigenschaften der Tensorkomponenten, die ja keine Invarianten, sondern Kovarianten sind. Die Summe dieser beiden Änderungen resultiert folgende Variation, die in gleicher Weise für den Maßtensor, wir für jeden anderen Tensor — in unserem Fall h_{ik} — gilt:

$$\left.\begin{aligned} \delta g_{ik} &= \varepsilon\left(g_{ia}\frac{\partial\varphi^a}{\partial x_k} + g_{ak}\frac{\partial\varphi^a}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_a}\varphi^a\right), \\ \delta h_{ik} &= \varepsilon\left(h_{ia}\frac{\partial\varphi^a}{\partial x_k} + h_{ak}\frac{\partial\varphi^a}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_a}\varphi^a\right). \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Diese Formeln haben einen *allgemein kovarianten* Charakter, obwohl sie nur die gewöhnliche Differentiation ∂ enthalten. Man kann in der Tat unschwer sehen, daß die Operation ∂ ohne Änderung des Resultats überall durch $\mathfrak{d}$ ersetzt werden kann. Die zusätzlichen Γ-Größen bleiben latent, da sie sich in der Summe wegheben.

Wir führen die Ausdrücke (41) in die Variation (39) ein. In den ersten zwei Gliedern von δg_{ik} und δh_{ik} nehmen wir eine partielle Integration vor, um φ^i von der Differentiation zu befreien. Es resultiert dann — von einem Oberflächenintegral abgesehen, das sowieso keinen Beitrag liefert, da φ^i an der Grenze zu verschwinden hat —, folgender Ausdruck:

$$-\delta I = \varepsilon\int\left[2\frac{\partial\sqrt{g}\,(A_i^\alpha + B^{\alpha\beta}h_{i\beta})}{\partial x_\alpha} - \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i}A^{\alpha\beta} + \frac{\partial h_{\alpha\beta}}{\partial x_i}B^{\alpha\beta}\right)\sqrt{g}\right]\varphi^i\,\mathrm{d}v. \tag{42}$$

Wir haben hierbei von der *Symmetrie* der beiden Tensoren $A_{ik} = A_{ki}$ und $B_{ik} = B_{ki}$ Gebrauch gemacht, was die beiden ersten Terme in eins zusammenziehen läßt.

Die Forderung, daß δI für beliebig gewählte q^i zu verschwinden hat, gibt folgende vektorielle Beziehung zwischen den beiden Tensoren A_{ik} und B_{ik}:

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}(A_i^\alpha + B^{\alpha\beta} h_{i\beta})}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} A^{\alpha\beta} + \frac{\partial h_{\alpha\beta}}{\partial x_i} B^{\alpha\beta}\right) = 0. \tag{43}$$

Diese Relation drückt keine *exakte* Divergenzgleichung aus, infolge des letzten Terms, der sich nicht als Divergenz schreiben läßt.

Wir wollen die beiden kanonischen Systeme (25) und (35) folgendermaßen charakterisieren:

$$\left.\begin{aligned} M_{ik} &= R_{ik} - \frac{\partial H}{\partial h^{ik}}, \\ N^{ik} &= \Theta^{ik} - \frac{\partial H}{\partial g_{ik}} + \frac{1}{2} L g^{ik}. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Diese Ausdrücke sind durch Variation von h^{ik} und von g_{ik} entstanden, während wir in (39) die g_{ik} und die *kovarianten* h_{ik} als die zu variierenden Größen betrachtet haben. Um M_{ik} und N_{ik} auf B_{ik} und A_{ik} zurückzuführen, müssen wir noch die Relation

$$h^{ik} = h_{\alpha\beta} g^{\alpha i} g^{\beta k} \tag{45}$$

variieren, woraus mit der Bezeichnung γ_{ik} für δg_{ik} folgt:

$$\delta h^{ik} = g^{\alpha i} g^{\beta k} \delta h_{\alpha\beta} - h_\alpha^k \gamma^{\alpha i} - h_\alpha^i \gamma^{\alpha k}. \tag{46}$$

Nunmehr erkennen wir, daß die Ausdrücke A_{ik} und B_{ik} der Relation (43) in unserem Fall folgendermaßen zu bilden sind:

$$\left.\begin{aligned} B_{ik} &= M_{ik}, \\ A_{ik} &= N_{ik} - M_i^\alpha h_{\alpha k} - M_k^\alpha h_{\alpha i}. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Das Einsetzen dieser Größen in (43) ergibt die innere Identität, der die kanonischen Gleichungen genügen.

Diese Identität vereinfacht sich ganz wesentlich für den Fall *unendlich schwacher Felder*. Dann ist der Tensor h_{ik} unendlich klein und die Relation (43) reduziert sich *auf die reine Divergenzgleichung*:

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} N_i^\alpha}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{2} \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} N^{\alpha\beta} = 0. \tag{48}$$

Diese Gleichung drückt die Erhaltung von Impuls und Energie für das *zweite* kanonische Gleichungssystem aus.

5. Die fundamentalen Erhaltungssätze der beiden Materietensoren T_{ik} und Θ_{ik}. Die Identität (43) kann auf beliebige konjugierte A_{ik} und B_{ik} angewendet werden, die aus einem invarianten Wirkungsprinzip hervorgehen. Nun ist im kanonischen Wirkungsprinzip (12) die Hamiltonsche Funktion *H für sich* schon eine Invariante. Ebenso ist es der erste Term

$$L_1 = R_{ik} g^{ik}. \tag{49}$$

Wir sehen also, daß die fundamentale Identität (43) nicht nur von den Feldgleichungen *als Ganzes* erfüllt wird. Vielmehr erfüllen die aus der Hamiltonschen Funktion stammenden Glieder schon für sich genommen die Identität und dasselbe ist der Fall mit den aus L_1 stammenden Gliedern. Wir können sagen, daß die linken und die rechten Seiten der kanonischen Gleichungen schon *gesondert* ein und derselben Identität Genüge tun.

Von besonderem Interesse ist die Identität der *linken* Seiten, die den Erhaltungssatz des „konjugierten Materietensors" Θ_{ik} zum Ausdruck bringt. Jetzt haben wir zu setzen:

$$\left.\begin{aligned} B_{ik} &= R_{ik}, \\ A_{ik} &= \Theta_{ik} - R^a_i h_{ka} - R^a_k h_{ia} + \tfrac{1}{2} L_1 g_{ik}. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Das Einführen dieser Größen in (43) ergibt eine Beziehung, die sich kovariant folgendermaßen schreiben läßt:

$$\frac{\partial \Theta^a_i}{\partial x_a} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial R_{i\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial R_{i\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_i}\right) h^{\alpha\beta} + R_{i\alpha}\sigma^\alpha; \tag{51}$$

σ_i ist nach (33) definiert.

Wir können diese Gleichung als den Erhaltungssatz des Tensors Θ_{ik} ansprechen. Wohl ist die Divergenz von Θ_{ik} nicht Null. Aber diese Divergenz läßt sich mit Hilfe der im Felde vorhandenen Massen und den h_{ik} ausdrücken. Die Komponenten des zweiten Materietensors Θ_{ik} sind also nicht unabhängig voneinander, sondern durch eine vektorielle Bedingung verbunden, obwohl in diese Bedingung auch noch die h_{ik} explizit eingehen.

Für unendlich schwache Materiefelder *verschwindet* die rechte Seite von (51) und der Erhaltungssatz des „konjugierten Materietensors" Θ_{ik} geht in eine *exakte Divergenzgleichung* über. Die Analogie zum Materietensor T_{ik} wird dann vollkommen.

Die beiden kanonischen Fundamentalgleichungen sind:

$$\left.\begin{aligned} R_{ik} &= \frac{\partial H}{\partial h^{ik}}, \\ \Theta^{ik} &= \frac{\partial H}{\partial g_{ik}} - \frac{1}{2} L g^{ik}. \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &\text{(I)} \\ &\text{(II)} \end{aligned}$$

In der ersten Gleichung kann man leicht vom Krümmungstensor R_{ik} zum Materietensor $T_{ik} = R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik}$ übergehen. Dann sind beide Gleichungen je einem Erhaltungssatz unterworfen. Der erste drückt die Erhaltung von Impuls und Energie für das metrische Feld, der zweite die Erhaltung von Impuls und Energie für das Deformationsfeld aus. Die beiden Erhaltungssätze sind jedoch in ihren Konsequenzen wesentlich voneinander verschieden. Wendet man den Erhaltungssatz von (*I*) auf die rechte Seite der Gleichung an, so ergibt sich tatsächlich eine *neue Aussage* für den Deformationstensor h_{ik}. Es ergeben sich so, wie wir sehen werden, die Bestimmungsgleichungen für das Vektorpotential, also die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes. Demgegenüber läßt sich der zweite Erhaltungssatz *nicht determinierend* auswerten. Hier handelt es sich nämlich um eine Identität, die auch von der rechten Seite der Gleichung automatisch erfüllt wird. Der Erhaltungssatz für den konjugierten Materietensor Θ_{ik} liefert also *keine* neue Aussage für das Feld.

6. Geometrische und physikalische Interpretation der beiden Fundamentaltensoren g_{ik} und h_{ik}. Für die geometrische und physikalische Interpretation ist es für das erste befremdend, daß die Geometrie der Welt nicht auf den Maßtensor g_{ik} allein, sondern auf die beiden kanonisch konjugierten Tensoren g_{ik} und h_{ik} aufgebaut werden soll. Die Einführung eines neuen unabhängigen Tensors h_{ik} durch die kanonische Transformation kann vorerst geometrisch gar nicht gestützt werden.

Dennoch ist das Auftreten von *zwei* unabhängigen fundamentalen Tensoren nichts ungewohntes für die Differentialgeometrie. Gauß hat in seinen klassischen Untersuchungen zur Theorie gekrümmter Flächen die gesamte Theorie einer gekrümmten Fläche auf zwei fundamentale quadratische Differentialformen ds^2 und $d\sigma^2$ aufgebaut: die sogenannte „erste und zweite Fundamentalform“[1]). Während die erste Fundamentalform das Linienelement der Fläche ist und so die innere Geometrie der Fläche charakterisiert, die bei einer winkeltreuen und flächentreuen Verbiegung unverändert bleibt, ist die zweite Fundamentalform dafür verantwortlich, *wie* die Fläche in den *Raum* eingebettet ist. Die beiden Fundamentalformen zusammen bestimmen eindeutig die gekrümmte Fläche, sowohl in ihrer inneren Struktur wie in ihrer Lage im Raum, abgesehen von einer starren Rotation und Verschiebung.

Die zweite Fundamentalform $d\sigma^2$ hat der Definition nach keine so anschauliche Bedeutung, wie das Linienelement ds^2. Auch hier kann man

[1]) Siehe z. B. L. Bianchi (Lukat), Vorlesungen über Differentialgeometrie, 2. Aufl., S. 84 ff., Leipzig, B. G. Teubner, 1910.

aber eine sehr anschauliche Interpretation finden und die zweite Fundamentalform durch ein *zweites Linienelement* ersetzen. Wir errichten in jedem Punkt der gekrümmten Fläche die Normale und messen auf ihr die unendlich kleine konstante Entfernung ε ab. So entsteht eine unendlich benachbarte Fläche, die zur ersten parallel ist. Jeder Punkt der ursprünglichen Fläche ist einem Punkt der neuen Fläche zugeordnet, die Koordinaten x_i der alten Fläche können also auch die neue Fläche und deren Linienelement beschreiben. Der neue metrische Tensor g'_{ik} ist nur unendlich wenig vom ursprünglichen metrischen Tensor g_{ik} verschieden. Wir können setzen:

$$g'_{ik} = g_{ik} + \varepsilon h_{ik}. \tag{52}$$

Der hier sich einstellende neue Tensor h_{ik} ist nichts anderes als der *zweite Fundamentaltensor* der Fläche. So erscheint also die zweite Fundamentalform der Fläche als infinitesimale Differenz zweier benachbarter Linienelemente[1]).

Es ist nicht notwendig, die n-dimensionale Fläche unbedingt in einen $n+1$-dimensionalen Raum einzubetten, um sich vorzustellen, daß eine gegebene gekrümmte Mannigfaltigkeit eine unendlich schwache *Deformation* erleidet. Diese Deformation äußert sich in einer unendlich kleinen Modifikation des gegebenen Linienelementes. Wir können diese Modifikation durch einen neuen, von g_{ik} ganz unabhängigen (unendlich kleinen) Tensor γ_{ik} charakterisieren. Denken wir uns z. B. einen elastischen Körper gegeben, dessen rechtwinklige Koordinaten starr an die Massen gebunden sein sollen. Nehmen wir jetzt eine beliebige unendlich kleine elastische Deformation des Körpers vor, so werden die früher rechtwinkligen Koordinaten nunmehr *krummlinig*. Die g_{ik} des früheren Linienelements werden um den Betrag

$$\gamma_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \tag{53}$$

geändert, wenn φ_i der infinitesimale Verschiebungsvektor der elastischen Deformation ist. Ohne jede direkte Beobachtung der Bewegung könnte man an dieser Änderung des Linienelements die elastische Deformation *rein geometrisch* feststellen. In diesem Sinne kann man auch von einer „elastischen Verschiebung der Ätherteilchen" sprechen. Freilich nicht im Sinne einer wirklichen Bewegung eines substantiellen Mediums, sondern in *rein geometrischem* Sinne, als Vorhandensein einer Deformation des Linien-

[1]) Diese anschauliche Deutung der zweiten Fundamentalform hat Verfasser in der ihm bekannten differentialgeometrischen Literatur nicht finden können.

elements, die sich zu den die Metrik bestimmenden g_{ik} hinzugesellt und von der Form

$$\gamma_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \tag{54}$$

ist. Dieser Tensor wird in der Elastizitätstheorie „Deformationstensor" genannt[1]). Die Form (54) der Deformation ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß sie einer bloßen Verbiegung des Koordinatensystems äquivalent ist, ohne eine wirkliche Deformation der *Geometrie* zu bedingen. Wir wollen eine solche Deformation als „elastisch" bezeichnen Im allgemeinen ist aber eine Deformation denkbar, die eine wirkliche Änderung der geometrischen *Struktur* zur Folge hat. Das muß sich als eine wirkliche Änderung des für die Struktur der Geometrie charakteristischen *Krümmungstensors* R_{ik} bzw. des Materietensors T_{ik} äußern. Da nur von unendlich schwachen Deformationen die Rede ist, kommt bloß eine *Variation* von R_{ik} in Frage. Diese Variation, hervorgerufen durch die unendlich schwache Deformation $\delta g_{ik} = \gamma_{ik}$ des Linienelements, wurde bereits in Gleichung (27) angegeben. Um zur Variation des Materietensors zu gelangen, also die durch die Deformation ins Feld getragene Materie zu berechnen, bilden wir jetzt die Kombination:

$$\varrho_{ik} - \tfrac{1}{2}\varrho g_{ik}.$$

Es zeigt sich, daß wir genau auf den Tensor Θ_{ik} kommen, falls wir h_{ik} in folgender Weise der Deformation γ_{ik} zuordnen:

$$\gamma_{ik} - \tfrac{1}{2}\gamma g_{ik} = h_{ik} \tag{55}$$

oder

$$\gamma_{ik} = h_{ik} - \tfrac{1}{2} h g_{ik}. \tag{56}$$

Betrachten wir also den Tensor

$$\bar{h}_{ik} = h_{ik} - \tfrac{1}{2} h g_{ik} \tag{57}$$

als unendlich schwache Deformation des Linienelements, so drückt der Tensor Θ_{ik} die unendlich schwache Materie aus, die infolge dieser Deformation ins Feld hineingebracht wird[2]). Die Tatsache, daß h_{ik} in Wirklichkeit von

---

[1]) Siehe E. Madelung, Die mathem. Hilfsmittel des Physikers. 2. Aufl., S. 207. Berlin, J. Springer, 1925. — [2]) Die Variation von T_{ik} ist nicht genau gleich Θ_{ik}. Vielmehr wird $\delta T_{ik} = \Theta_{ik} + {}^1/_2 R_{\alpha\beta}\gamma^{\alpha\beta} g_{ik} - {}^1/_2 R\gamma_{ik}$. Der Zusatzterm ändert sich je nachdem, welche Art Komponenten — kovariante, kontravariante oder andere — wir zugrunde legen. Eine eindeutige Definition ist nur für den Fall verschwindender Materie möglich. Die Zusatzgröße fällt dann weg. Es ist zweckmäßig, auch im allgemeinen Fall Θ_{ik} selbst als Maß für die Variation des Materiefeldes zu betrachten. Vgl. auch die Fußnote am Schluß von Kap. 7.

endlicher Größe ist, bedeutet kein Hindernis, da man für die Interpretation immer einen unendlich kleinen Faktor ε hinzufügen kann.

Wir werden später sehen, daß die rechte Seite der Hauptgleichung (II) eine ganz ähnliche Struktur besitzt, wie der Maxwellsche elektromagnetische Spannungstensor. Deuten wir den Tensor h_{ik} bzw. den aus ihm nach (57) gebildeten Tensor $\bar{h}_{ik}$ als Deformation des Linienelements, so erhält das zweite System der kanonischen Gleichungen eine sehr einfache und einleuchtende Bedeutung. Diese Gleichung drückt die *gravitationelle Wirkung des elektromagnetischen Spannungsfeldes* aus. Sie verbindet nämlich die Verbiegung des Materiefeldes mit dem elektromagnetischen Spannungstensor.

Durch diese Interpretation wird auch ein Einwand aus dem Wege geräumt, den man sonst gerechterweise gegen die Theorie erheben könnte. Nach dem Äquivalenzprinzip von schwerer und träger Masse sollte man annehmen, daß *jede Art* Energie auch gravitierend wirkt. Der Materietensor T_{ik} sollte also *sämtliche* Energiearten in sich aufnehmen. Hier aber tritt die Energie des elektromagnetischen Feldes gar nicht in der ersten Gleichung auf, in Verbindung mit dem Tensor T_{ik}, sondern in der *zweiten* Gleichung, in Verbindung mit dem konjugierten Tensor Θ_{ik}. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich folgendermaßen auf. Stellen wir uns vor, daß in einem Feld sowohl mechanische wie elektrische Energie verteilt sei. Die zweite Form der Energie sei jedoch äußerst schwach, verglichen mit der ersten. Dann könnte man das Problem, den metrischen Einfluß dieser beiden Energiearten zu bestimmen, in zwei Teile zerlegen. Zuerst vernachlässigen wir den elektromagnetischen Anteil und setzen den Materietensor T_{ik} nur dem mechanischen Spannungstensor gleich. Nunmehr bestimmen wir die unendlich schwache Modifikation des Grundfeldes infolge Hinzufügung des elektromagnetischen Spannungstensors. Das heißt, wir setzen die *Variation* von T_{ik} dem elektromagnetischen Spannungstensor gleich. Diese zwei Operationen entsprechen genau den Aussagen der beiden Hauptgleichungen (I) und (II) des kanonischen Systems.

Wir sehen also, daß die Spaltung des kanonischen Systems in zwei Hauptgleichungen mit zwei getrennten Materietensoren und zwei getrennten Maßtensoren in keinem Widerspruch steht zu einem einheitlichen Wirken des Äquivalenzprinzips. Andererseits ist es als besonders glücklicher Umstand zu bewerten, daß die beiden ihrem Wesen nach offenbar so verschiedenen Erscheinungen wie Mechanik und Elektrizität auch theoretisch ihre Trennung finden in der Dualität der kanonischen Gleichungen.

Die in diesem Kapitel diskutierte geometrische und physikalische Interpretation der kanonischen Gleichungen läßt es als gerechtfertigt erscheinen, den durch die kanonische Transformation eingeführten, zum metrischen Fundamentaltensor kanonisch konjugierten, „zweiten Fundamentaltensor" h_{ik} als „Deformationstensor" zu bezeichnen. Allerdings haben wir h_{ik} noch der Gleichung (57) entsprechend zu modifizieren, um ihn unmittelbar einer unendlich schwachen Deformation des Grundfeldes proportional setzen zu können.

7. Modifikation der Hauptgleichungen. In den beiden kanonischen Gleichungen (I) und (II) ist eine gewisse Unsymmetrie zu beobachten. Während in der zweiten Gleichung unmittelbar der „konjugierte Materietensor" Θ_{ik} in Erscheinung tritt, steht auf der linken Seite der Gleichung (I) nicht der Materietensor T_{ik}, sondern der Krümmungstensor R_{ik}, der erst durch die Ergänzung $-\frac{1}{2} R g_{ik}$ zum Materietensor führt. Eine ganz analoge Unsymmetrie können wir darin erblicken, daß h_{ik} nicht unmittelbar als Deformation des Linienelements gedeutet werden konnte, sondern erst nach der Ergänzung durch $-\frac{1}{2} h g_{ik}$. Beide Unsymmetrien lassen sich durch einen einfachen Kunstgriff beheben. Wir führen nämlich *schon im Wirkungsprinzip* an Stelle von h_{ik} den modifizierten Tensor $\bar{h}_{ik}$ ein. Wir ersetzen also h_{ik} durch

$$h_{ik} = \bar{h}_{ik} - \tfrac{1}{2} \bar{h} g_{ik} \tag{58}$$

und führen diese Substitution auch in der Hamiltonschen Funktion durch. Da wir die früheren h_{ik} überhaupt nicht mehr benötigen werden, sondern nur noch mit den $\bar{h}_{ik}$ arbeiten wollen, sei die Vereinbarung gestattet, den Strich über h_{ik} von nun ab *wegzulassen*, d. h. mit h_{ik} das frühere $\bar{h}_{ik}$ zu bezeichnen. In der Definition (32) des konjugierten Materietensors Θ_{ik} tritt nun die Änderung ein, daß h_{ik} überall durch $h_{ik} - \frac{1}{2} h g_{ik}$ zu ersetzen ist.

Das kanonische Integral (12) wird nunmehr folgendermaßen modifiziert:

$$I = \int (T_{ik} h^{ik} - H) \sqrt{g}\, \mathrm{d}v. \tag{12'}$$

Die frühere Hamiltonsche Funktion H wird natürlich im allgemeinen infolge der Substitution (58) in ihrer Form auch beeinflußt werden. Für die Wahl (24) als Hamiltonsche Funktion ist das aber *nicht* der Fall. Man sieht leicht, daß sowohl die erste, wie die zweite Invariante durch Einführung der neuen h_{ik} unverändert bleibt.

Führen wir in (12′) die Variation nach den (nunmehr neuen) h^{ik} und den g_{ik} aus, so ergibt sich, wie man leicht zeigen kann, das folgende System von kanonischen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} T_{ik} &= \frac{\partial H}{\partial h^{ik}}, \\ \Theta^{ik} &= \frac{\partial H}{\partial g_{ik}} - \frac{1}{2} L g^{ik} - \frac{1}{2}(h R^{ik} - R h^{ik}). \end{aligned}\right\} \quad \begin{matrix} \text{(I′)} \\ \text{(II′)} \end{matrix}$$

Die frühere Unsymmetrie ist nunmehr beseitigt. Auf den linken Seiten stehen unmittelbar die beiden Materietensoren T_{ik} und Θ_{ik}. Ferner kann h_{ik} unmittelbar als Deformationstensor gedeutet werden. Wir benutzen von nun ab die kanonischen Gleichungen (I′) und (II′) als Fundamentalgleichungen der Theorie[1]).

8. Das Vektorpotential. Die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes. Elastische Theorie des Äthers. Entsprechend der Bemerkung im letzten Kapitel bewahrt H im Fall des quadratischen Wirkungsprinzips auch in den neuen h_{ik} seine frühere Form. Die erste Hauptgleichung wird also:

$$T_{ik} = \varkappa_1 h_{ik} - \varkappa_2 h g_{ik}. \tag{59}$$

Diese Verknüpfung von Materietensor und Deformationen entspricht ganz dem Ansatz der Elastizitätstheorie[2]). Sie drückt für isotrope Körper die allgemeinste Fassung des Hookeschen Gesetzes aus, wonach Deformation und deformierende Kraft proportional sind. Die Beziehung ist allerdings in unserem Fall naturgemäß von drei auf vier Dimensionen erweitert, entsprechend dem Umstand, daß im Äther die Isotropie infolge der allgemeinen Kovarianz nicht nur den Raum sondern auch die Zeit umfaßt. Ferner sind $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ bei uns *universelle* Konstanten, während sie in der Elastizitätstheorie von Körper zu Körper variieren. Man kann $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ als „elastische

---

[1]) Als für eine einheitliche Interpretation besonders geeignet ist noch folgende Formulierung der kanonischen Gleichungen bemerkenswert:

$$\left.\begin{aligned} T_{ik} &= \frac{\partial H}{\partial h^{ik}}, \\ \overline{T}^{ik} &= \frac{\partial H}{\partial g_{ik}} + \tfrac{1}{2} H g^{ik} - \tfrac{1}{2} h T^{ik}. \end{aligned}\right\}$$

Hier bedeutet $\overline{T}_{ik}$ die Variation des Materietensors T_{ik}, hervorgerufen durch die Variation h_{ik} des Linienelements g_{ik}. Bezeichnen wir die rechte Seite dieser Gleichungen mit M_{ik} (mechanischer Spannungstensor) bzw. S^{ik} (elektromagnetischer Spannungstensor), so werden die beiden kanonischen Gleichungen in folgender *einzigen* Gleichung vereinigt: $T_{ik} = M_{ik} + \varepsilon S_{ik}$. Die Metrik dieser Riemannschen Geometrie ist dabei in der Form $g_{ik} + \varepsilon h_{ik}$ anzusetzen. — [2]) Vgl. z. B. E. Madelung, l. c. S. 207.

Konstanten des Äthers" ansprechen. Schließlich besteht noch gegenüber der Elastizitätstheorie die Erweiterung, daß die Deformation h_{ik} nicht notwendigerweise eine *elastische* zu sein braucht. Vielmehr ist der Deformationstensor aus der zweiten Fundamentalgleichung zu bestimmen.

Nun wird aber für den praktisch wichtigsten Fall von *unendlich schwachen Feldern* der elastische Ansatz *in vollem Umfange* hergestellt. Für unendlich schwache Felder wird nämlich die rechte Seite von (II') unendlich klein von *zweiter* Ordnung, da die h_{ik} nur *quadratisch* auftreten. Die linke Seite hingegen ist nur unendlich klein von *erster* Ordnung. Wir erhalten also für unendlich schwache Felder die Gleichung:

$$\Theta_{ik} = 0. \tag{60}$$

Die Aussage dieser Gleichung ist, daß die infolge der Deformation ins Feld gebrachte Materie verschwindet. Das bedeutet, daß die Deformation mit keiner Änderung der geometrischen Struktur einhergeht. Gerade das aber war die Definition einer *elastischen* Deformation, die einer bloßen Verschiebung der Koordinaten äquivalent ist. Bezeichnen wir den Verschiebungsvektor mit φ_i, so wird die Deformation im Sinne von (54):

$$h_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}; \tag{61}$$

φ_i ist hier ein *beliebiger* Vektor. Der Ansatz (61) kann auch durch direkte Integration der Feldgleichung (60) gewonnen werden.

Wir können also für unendlich schwache Felder die Aussage der beiden kanonischen Gleichungen folgendermaßen zusammenfassen. Es ist im Äther eine elastische Deformation vorhanden [Gleichung (II')]. Diese Deformation erzeugt ein Spannungsfeld im Sinne der üblichen auf vier Dimensionen erweiterten Elastizitätstheorie [Gleichung (I')].

Der Vektor φ_i ist fürs erste ein *beliebiger* Vektor. Es wird für ihn jedoch eine *bestimmende Feldgleichung* gewonnen, wenn wir die Bedingung ausnützen, daß der Materietensor T_{ik} divergenzfrei ist. Das ist die Bedingung für die Lösbarkeit der Hauptgleichung (I'). Physikalisch gesprochen handelt es sich um die Bewegungsgleichung eines elastisch deformierten Körpers. Die Gleichung (59) liefert:

$$\varkappa_1 \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial x_\alpha} - \varkappa_2 \frac{\partial h}{\partial x_i} = 0. \tag{62}$$

Setzen wir für h_{ik} seinen aus (61) entnommenen Wert ein, so ergibt sich:

$$\varkappa_1 \Delta \varphi_i + (\varkappa_1 - 2\varkappa_2) \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi^\alpha}{\partial x_\alpha} = 0. \tag{63}$$

Wir kommen nun zu einer richtigen Deutung der optischen und elektromagnetischen Erscheinungen, wenn wir den elastischen Verschiebungsvektor φ_i mit dem *elektromagnetischen Vektorpotential* identifizieren. Nach der Maxwellschen Theorie sind elektrische und magnetische Feldstärke durch acht Feldgleichungen miteinander verbunden. Vier von diesen Gleichungen führen die elektromagnetische Feldstärke auf das Vektorpotential zurück. In vierdimensionaler Schreibweise ist die Feldstärke ein antisymmetrischer Tensor F_{ik}, der sich aus dem Vektorpotential folgendermaßen herleitet:

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}. \tag{64}$$

Die restlichen vier Gleichungen werden tensoranalytisch in folgender Gleichung zusammengefaßt:

$$\frac{\partial F_i^a}{\partial x_a} = 0. \tag{65}$$

Daraus folgt die Feldgleichung für das Vektorpotential:

$$\Delta \varphi_i - \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi^a}{\partial x_a} = 0. \tag{66}$$

In dieser Gleichung ist die eigentliche Aussage des Maxwellschen Systems enthalten, da man (64) als *Definition* der Feldstärke betrachten kann.

Die von uns gefundene Gleichung (63) kommt mit (66) in Übereinstimmung, wenn die beiden elastischen Konstanten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ in folgender Beziehung stehen:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1. \tag{67}$$

Wir kommen so zu einer *elastischen* Theorie der optischen und elektromagnetischen Erscheinungen, wie sie im 19. Jahrhundert von Fresnel, Neumann, W. Thomson u. a. ausgebaut wurde. Insbesondere hatte W. Thomson gezeigt[1]), daß man das antisymmetrische Wirkungsprinzip der Maxwellschen Theorie auch durch ein *elastisches* Wirkungsprinzip ersetzen kann, wenn die beiden elastischen Konstanten des Äthers in der Beziehung (67) zueinander stehen. Die zwei Wirkungsprinzipe unterscheiden sich nämlich nur durch ein Oberflächenintegral, was für die Variation ohne Belang ist. Unter dem Einfluß der Maxwellschen Theorie sind die elastischen Vorstellungen immer mehr in den Hintergrund getreten, da die elektrische und magnetische Feldstärke als eigentliche Träger des Feldes die führende Rolle übernahmen. So hat man sich gewöhnt, die symmetrischen De-

[1]) Vgl. E. Hellinger, l. c. S. 677.

formationsgrößen der Elastizitätstheorie zu Gunsten der antisymmetrischen „Rotation" aufzugeben. Die hier entwickelte Theorie führt zwangsläufig auf die symmetrischen Bildungen zurück und zeigt die Richtigkeit der früheren Ansätze[1]). Die antisymmetrische „Feldstärke" (64) hingegen ist keiner primären Deutung fähig, obwohl sie in der *Dynamik des Elektrons* in Form der Lorentzschen bewegenden Kraft auch weiter erhalten bleibt[2]).

Wir wollen schließlich bemerken, daß die Maxwellschen Gleichungen nicht als *streng gültige* Gleichungen abgeleitet wurden, sondern an unendlich schwache Felder gebunden sind. Die Divergenzgleichung (62) gilt wohl streng. Die Darstellung der Deformation als *elastische* hingegen setzt voraus, daß wir die rechte Seite der zweiten Fundamentalgleichung *vernachlässigen*. D. h. wir vernachlässigen die gravitierende Rückwirkung des elektromagnetischen Spannungsfeldes. Das ist nur für unendlich schwache Felder erlaubt. In Hinblick auf eine Theorie der Materie wäre in der Tat die strenge Beweisbarkeit der Maxwellschen Gleichungen als ungünstiges Resultat zu betrachten[3]).

9. Die Singularität der speziellen Verknüpfung $\varkappa_2 = \varkappa_1$. Die Gleichung (66) weist eine innere Identität auf: die Divergenz der linken Seite verschwindet identisch. Somit kann die Gleichung keine hinreichende Bestimmung für den Vektor φ_i liefern. In der Tat zeigt die Maxwellsche Formulierung (65), daß φ_i nur bis auf den Gradienten einer beliebigen Skalaren bestimmbar ist, da die Hinzufügung eines solchen Gliedes auf die Feldstärke (64) keinen Einfluß ausübt. Da nach der Maxwellschen Theorie nur die Feldstärke einen unmittelbaren physikalischen Sinn hat, während dem Vektorpotential die Bedeutung einer mathematischen Hilfsfunktion zukommt, die sich erst bei der *Integration* der Gleichungen einstellt, ist diese Unbestimmtheit sinngemäß und hat keine schädlichen Folgen. Man nutzt bekanntlich die Freiheit dieses Gradienten dazu aus, um die Divergenz des Vektorpotentials auf Null zu normieren.

---

[1]) Daß die alte „substantielle" Vorstellung des Äthers in eine rein geometrische Sprache umgewandelt wird, ist für die Struktur der Gleichungen ohne Belang. — [2]) Vgl. II, S. 163. — [3]) Nach III, S. 68 sollten die Maxwellschen Gleichungen auch *streng* herauskommen. Bereits in den früheren Arbeiten hatte Verfasser das Auftreten eines freien Vektors bei der Integration der Feldgleichungen erkannt und für diesen Vektor eine Feldgleichung abgeleitet. Erst die neue kanonische Formulierung aber läßt die Verhältnisse durch Einführung des zweiten unabhängigen Tensors h_{ik} klar überblicken. Man sieht dann, daß die Integration des konjugierten Systems (II′) nur für unendlich schwache Felder in der Form (61) geschehen kann. Das aber ist notwendig, um die Maxwellschen Gleichungen zu erhalten.

In unserem Fall ist die Situation eine ganz andere. Wohl ist auch jetzt φ_i eine Integrationsgröße, die sich bei der Lösung der zweiten Fundamentalgleichung einstellt. Es ist aber jetzt die *symmetrische* Kombination (61) und nicht die antisymmetrische (64), welche physikalisch wirksam ist. Die Unbestimmtheit eines Gradienten würde eine tatsächliche Unbestimmtheit der Metrik nach sich ziehen.

Betrachten wir statt (66) die allgemeinere Gleichung (63), die die Theorie für das Vektorpotential liefert, so erkennen wir, daß die fragliche Unterbestimmtheit von φ_i nur für die spezielle Verknüpfung $\varkappa_2 = \varkappa_1$ der beiden Konstanten in Erscheinung tritt. Bei jeder anderen Wahl wird die innere Abhängigkeit der Gleichung (66) aufgehoben und die normale Determiniertheit des Systems hergestellt. Wir haben es also mit einem *singulären* Fall zu tun, den man durch jede noch so kleine Modifikation der Kopplung (67) außer Kraft setzen kann.

Die hier gefundene *Entartung des Gleichungssystems* für die spezielle Wahl (67) der Konstanten ist nicht etwa nur dadurch bedingt — wie man vermuten könnte —, daß wir uns auf unendlich schwache Felder beschränkt haben, während die höheren Näherungen die Entartung wieder aufheben würden. Man kann leicht auch an Hand der *exakten* Gleichungen die genannte Entartung nachweisen. Zu diesem Zwecke bilden wir die Diagonalsumme der Hauptgleichung (II'). Auf der rechten Seite erscheint dann der sogenannte „Lauesche Skalar" des elektromagnetischen Spannungstensors. Dieser verschwindet auch in der neuen Theorie, genau wie in der Maxwellschen Theorie, und zwar *exakt*. Es resultiert so die Gleichung:

$$-\Delta h + 2\frac{\partial \sigma^\alpha}{\partial x_\alpha} = 0. \tag{68}$$

Dabei hat σ_i infolge der Transformation (58) nicht mehr die Bedeutung (33), sondern es ist:

$$\sigma_i = \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial x_i}. \tag{69}$$

Mit diesem Wert von σ_i läßt sich die Gleichung (62) in folgender Form schreiben:

$$\varkappa_1 \sigma_i + \left(\frac{\varkappa_1}{2} - \varkappa_2\right)\frac{\partial h}{\partial x_i} = 0. \tag{70}$$

Die Divergenz dieser Gleichung liefert:

$$\left(\varkappa_2 - \frac{\varkappa_1}{2}\right)\Delta h - \varkappa_1 \frac{\partial \sigma^\alpha}{\partial x^\alpha} = 0. \tag{71}$$

Drücken wir den zweiten Term aus Gleichung (68) aus, so resultiert für die Skalare h folgende Bestimmungsgleichung:

$$(\varkappa_2 - \varkappa_1)\, \Delta h = 0, \tag{72}$$

das gibt

$$\Delta h = 0 \tag{73}$$

mit Ausnahme des singulären Falles $\varkappa_2 = \varkappa_1$. Dann wird nämlich die Gleichung (72) automatisch erfüllt für *beliebige* Werte von h, es bleibt also h gänzlich unbestimmt. Das hat zur Folge, daß auch die skalare Riemannsche Krümmung R der Metrik ganz unbestimmt bleibt. Entsprechend der Diagonalsumme der Gleichung (59) besteht nämlich zwischen R und h folgende Verknüpfung:

$$T = -R = (\varkappa_1 - 4\varkappa_2)\, h. \tag{74}$$

So haben wir bewiesen, daß nicht nur für unendlich schwache Felder, sondern auch unter Berücksichtigung der *exakten* Feldgleichungen die singuläre Wahl (67) der Konstanten eine *metrische Unbestimmtheit* bedingt[1]). Die Unbestimmtheit des Vektorpotentials, die in der antisymmetrischen Theorie belanglos war, führt hier zu unbrauchbaren Konsequenzen. Wir müssen darum annehmen, daß die Beziehung (67) nicht exakt gelten kann. Es kann $\varkappa_2$ nicht genau gleich $\varkappa_1$ werden, wenn auch die Differenz so klein sein mag, daß sie sich der direkten Beobachtung entzieht. Wir wollen setzen

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1 &= \varkappa, \\ \varkappa_2 &= \varkappa + \tau \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

und betrachten τ als sehr kleine Größe, deren Wert vorerst noch unbestimmt ist.

Wir müssen sogar die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß rein elektromagnetische Vorgänge vielleicht überhaupt ungeeignet sind, über den Wert der Konstanten $\varkappa_2$ etwas auszusagen. Wir ziehen in der Theorie des elektromagnetischen Feldes immer nur solche Potentialfelder in Betracht, deren Divergenz überall verschwindet, die also der Bedingung

$$h = 0 \tag{76}$$

---

[1]) Baut man die Theorie ohne die kanonischen Gleichungen allein auf die g_{ik} auf, wie das in II und III geschehen ist, so ergibt die Diagonalsumme der Feldgleichungen unmittelbar:

$$(\varkappa_1 - \varkappa_2)\, \Delta R = 0.$$

Daraus folgt ebenfalls die Unbestimmtheit der skalaren Krümmung R für die singuläre Wahl $\varkappa_2 = \varkappa_1$ der Konstanten.

genügen. Ist aber $h = 0$, so fallen in den Feldgleichungen *sämtliche Glieder weg*, die von der zweiten Invarianten h^2 herrühren, was immer auch der Wert von $\varkappa_2$ sei. Es scheint also, daß rein elektromagnetische Vorgänge den physikalischen Sinn der zweiten Invariante aufzudecken nicht geeignet sind. Erst der weitere Ausbau der Theorie wird hier Klärung schaffen können und gleichzeitig zu einer Bestimmung des für die Theorie charakteristischen *reinen Zahlenverhältnisses* $\varkappa_2/\varkappa_1$ führen. Die bekannte Eigentümlichkeit, daß in der Natur die universellen Konstanten im Überschuß vorhanden und aus ihnen reine Zahlen von der Größenordnung 10^{-40} (Verhältnis von „Gravitationsradius" zu „elektrischem Radius") konstruierbar sind, hat möglicherweise etwas mit der *Nähe des Entartungswertes* $\varkappa_2/\varkappa_1 = 1$ zu tun und der sehr kleinen numerischen Abweichung von diesem Grenzwert.

10. Der elektromagnetische Spannungstensor. Bis jetzt haben wir uns ausschließlich mit der *ersten* kanonischen Gleichung (I') beschäftigt. Wir erwähnten, daß diese Gleichung den Materietensor T_{ik} mit dem mechanischen (elastischen) Spannungstensor[1]) verknüpft.

Wir kommen nun zur Diskussion der *zweiten* kanonischen Gleichung (II'). Hier steht links der Tensor Θ_{ik}, der auch einen Materietensor darstellt. Nur handelt es sich jetzt nicht um den Materietensor des *Grundfeldes*, sondern um den Materietensor des überlagerten *Deformationsfeldes*. Auch die rechte Seite der Gleichung kann wieder als ein Spannungstensor interpretiert werden. Nur handelt es sich jetzt nicht um den mechanischen, sondern um den *elektromagnetischen* Spannungstensor. Wir wollen ihn mit S_{ik} bezeichnen. Werten wir die rechte Seite von (II') für die von uns gewählte Hamiltonsche Funktion (24) aus, so ergibt sich folgender Ausdruck für S_{ik}, unter Benutzung der beiden neuen Konstanten $\varkappa$ und τ:

$$S_{ik} = \varkappa(h_i^\alpha h_{k\alpha} - \tfrac{1}{4} h_{\alpha\beta} h^{\alpha\beta} g_{ik}) + \tau h\,(h_{ik} - \tfrac{1}{4} h g_{ik}). \tag{77}$$

Ist τ praktisch gleich Null (oder ist $h = 0$ bei beliebigem τ), so reduziert sich der Ausdruck auf:

$$S_{ik} = \varkappa\,(h_i^\alpha h_{k\alpha} - \tfrac{1}{4} h_{\alpha\beta} h^{\alpha\beta} g_{ik}). \tag{78}$$

Es ist bemerkenswert, daß dieser Tensor in ganz ähnlicher Weise aufgebaut ist, wie der Maxwellsche elektromagnetische Spannungstensor. Der einzige Unterschied ist, daß hier der symmetrische Deformationstensor h_{ik} die Rolle der antisymmetrischen Feldstärke F_{ik} übernimmt.

[1]) Wenn wir kurz von „Spannungstensor" sprechen, so meinen wir doch immer den gesamten vierdimensional ausgebauten Tensor, also in ausführlicher Sprechweise den Spannungs-Impuls-Energietensor.

Die Verwandtschaft wird noch augenscheinlicher, wenn man sich auf unendlich schwache Felder beschränkt. Der einzige Unterschied ist dann, daß h_{ik} als der *symmetrisierte*, F_{ik} als der *anti-symmetrisierte* Gradient von φ_i erscheint. Auch hier beobachten wir, was wir schon bei den Feldgleichungen bemerkt haben: die symmetrische Deformation übernimmt die Rolle der anti-symmetrischen Rotation.

Der suggestive Wert des Maxwellschen Ansatzes liegt in seiner Divergenzfreiheit. Es ist plausibel, für jede Art Materietensor die Divergenzfreiheit zu postulieren als Ausdruck der Erhaltung von Impuls und Energie. Der neue Tensor (77) bzw. (78) ist *nicht* divergenzfrei. Wir verstehen aber, weshalb der konjugierte Spannungstensor der Gleichung (II') gar nicht divergenzfrei sein ***darf***. Die Divergenz des konjugierten Materietensors Θ_{ik} ist *nicht* Null, wie die des Materietensors T_{ik}. Sie wird vielmehr durch Gleichung (51) gegeben. Wohl ist die rechte Seite dieser Gleichung in den h_{ik} quadratisch unendlich klein, aber das ist die Größenordnung der Spannungskomponenten selber.

Die Verschiedenheit der Resultate entspringt dem Umstand, daß nach der neuen Theorie das Vektorpotential auf die Metrik in *viel stärkerem Maße* einwirkt als es gewöhnlich angenommen wird. Der Hauptanteil dieser Wirkung ist gar nicht im Deformationsfeld der zweiten, sondern im *mechanischen* Feld der ersten kanonischen Gleichung enthalten. Hier tritt h_{ik} *linear* auf, an Stelle der quadratischen Größen von S_{ik}. Dadurch, daß in den bisherigen Versuchen, die Elektrizität in die Gravitation einzuordnen, die nach der neuen Theorie notwendig zu postulierende starke *mechanische* Wirkung des Vektorpotentials vernachlässigt wurde, wird die rechte Seite von (51) um eine Größenordnung *heruntergedrückt*, was die Divergenzfreiheit von Θ_{ik} zur Folge hat. Die Berücksichtigung der mechanischen Wirkung hebt die Divergenzfreiheit auf und setzt den Maxwellschen Tensor außer Kraft. Daß der mit Hilfe der symmetrischen Deformation aufgebaute neue Tensor (77) die ergänzte Divergenzgleichung von Θ_{ik} automatisch befriedigt, folgt aus der allgemeinen Theorie, welche die Kompatibilität des Gleichungssystems bei beliebiger Hamiltonscher Funktion H nachweist.

11. Die phänomenologischen Gleichungen innerhalb der Materie. Die kanonischen Fundamentalgleichungen sollen ausnahmslos überall Geltung haben. Der Unterschied Äther—Materie bedeutet nur den Unterschied zwischen schwachen und starken (superponierbaren und nicht superponierbaren) Feldern. Die Felder der Elementarteilchen sollen als durchweg

reguläre kugelsymmetrische Lösungen der fundamentalen Feldgleichungen herauskommen. Dieses Problem, das beträchtliche mathematische Schwierigkeiten bietet, ist noch nicht als gelöst zu betrachten. Es ist jedoch nicht erforderlich, diese Lösungen in allen Einzelheiten zu besitzen, um über das *makroskopische* Verhalten der Materie Aufschluß zu erhalten. Es genügt, unter Verzicht auf die atomistische Konstitution der Materie eine mehr *phänomenologische* Betrachtung durchzuführen und in summarischer Weise die Wechselwirkung der Elementarteilchen in Rechnung zu ziehen. Der nächstliegendste Ansatz wäre, sich möglichst eng an das ursprüngliche Wirkungsprinzip anzuschließen und die Materie einfach in der Weise zu berücksichtigen, daß man den für den Äther gültigen Konstanten innerhalb der Materie andere Werte beilegt. Bei diesem Vorgehen kommt man aber zu *falschen Randbedingungen* an der Grenze zwischen Materie und Äther. Demgegenüber liefern die Maxwellschen Gleichungen automatisch die richtigen Randbedingungen. Gerade dieser Punkt war es, der seinerzeit wesentlich ins Gewicht fiel, um die elastische Theorie des Äthers zu Gunsten der Maxwellschen Theorie aufzugeben.

Es hatte jedoch erst Lorentz in seiner Elektronentheorie die richtige Deutung der phänomenologischen Maxwellschen Gleichungen innerhalb der Materie gefunden[1]). Er konnte diese Gleichungen rein als Folge der statistischen Mittelung aller einzelner, innerhalb der Materie in ungeheurer Zahl zerstreuter Elektronenfelder nachweisen. Für diese Elementarfelder hat man nur anzunehmen, daß außerhalb des Elektrons die „reinen" Maxwellschen Gleichungen gelten, während innerhalb des Elektrons diese Gleichungen bloß durch *einen* Term zu ergänzen sind: den Stromvektor der freien Ladung. Ferner ist die Annahme wesentlich, daß dynamisch das Elektron der Lorentzschen ponderomotorischen Kraft unterworfen ist.

Nun haben wir gesehen, daß die Maxwellschen Äthergleichungen auch aus der elastischen Theorie des Äthers abgeleitet werden können. Weiterhin läßt sich die Lorentzsche Kraft ebenfalls auf Grund des elastischen Wirkungsprinzips gewinnen, im Sinne einer Überlegung, die bereits in II, S. 163 ausgeführt wurde. Was die Ergänzung der Maxwellschen Gleichungen durch den Stromvektor anbelangt, so ist der mathematische Sinn dieser Annahme offenbar der, daß das sicherlich äußerst komplizierte Feld innerhalb des Elektrons *abgeglättet* und die für die Außenwirkung allein maßgebende *Ladung* gleichmäßig über ein kleines Volumen verteilt wird.

---

[1]) Siehe H. A. Lorentz, Enc. d. math. Wiss. V, 2. Teil, S. 151ff.

So wird also die Schwierigkeit der „falschen Randbedingungen" behoben und das Problem auf die Frage reduziert, ob die regulären Fundamentallösungen der kanonischen Gleichungen geeignet sind, der *Existenz der Elementarladung* Rechnung zu tragen[1]). In Unkenntnis dieser Lösungen steht die Frage noch offen. Verfasser möchte als bisheriges Resultat seiner noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen nur mitteilen, daß *rein statische* Fundamentallösungen *nicht* zu existieren scheinen. Dann würde man nämlich $R = 0$ erhalten, die zweite Invariante würde in Verlust gehen, die Konstante $\varkappa_1$ läßt sich auf 1 normieren und so bleibt kein verfügbarer Parameter übrig, der als eine Art „Eigenwert" die durchgängige Regularität der Lösung garantieren könnte. Es scheint sehr wahrscheinlich, daß die statische elektrische Ladung mit dem *nichtstationären* Charakter des Linienelements zu tun hat und als *quadratischer Effekt* hochpulsierender Felder herauskommt. In Anbetracht ähnlicher Ansätze in der Wellenmechanik glaubt Verfasser eine solche Konsequenz nicht als absurd abweisen zu müssen.

12. Das statische Gravitationsproblem. Die großartigen Erfolge der Einsteinschen Theorie auf dem Gebiet der Gravitation legen naturgemäß die Frage nahe, wie sich die neue Theorie gegenüber dem *reinen Gravitationsproblem* stellt. Das Problem ist hier bei weitem verwickelter, da die *Elektrizität* die fundamentale Rolle im Aufbau der Metrik trägt und die reine Gravitation als „Effekt zweiter Ordnung" aufgefaßt werden muß. Es genügt, uns auf unendlich schwache und rein statische Felder zu beschränken. Auch *Kugelsymmetrie* des Feldes wollen wir voraussetzen. Elektrische Felder sollen makroskopisch nicht vorhanden sein.

Trotz dieser Einschränkungen gelangen wir *nicht* zum Einsteinschen Ansatz:

$$R_{ik} = 0. \tag{79}$$

Vielmehr folgt aus der Hauptgleichung (I') für unendlich schwache Felder:

$$T_{ik} = \varkappa_1 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) - 2 \varkappa_2 \frac{\partial \varphi^\alpha}{\partial x_\alpha} g_{ik}. \tag{80}$$

Nun muß das Vektorpotential nicht vollständig verschwinden, trotz Fehlen eines elektrischen und magnetischen Feldes. Wir haben bloß $\varphi_4 = 0$ voraus-

[1]) Wenn die ruhende Ladung erklärt ist, so folgt der Stromvektor schon durch Anwendung der Lorentz-Transformation auf die Lösung.

zusetzen. Ein *räumlicher* Anteil des Vektorpotentials kann aber vorhanden sein, sofern er sich aus einer Skalaren als Gradient ableitet:

$$\varphi_i = \frac{\partial P}{\partial x_i}. \tag{81}$$

Ein magnetisches Feld wird durch diese Form des Vektorpotentials nicht erzeugt.

Für die Funktion P ergibt sich die Potentialgleichung:

$$\Delta P = 0. \tag{82}$$

Infolge der Kugelsymmetrie wird:

$$P = A/r. \tag{83}$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von (80) verschwindet wohl, aber nicht der erste.

Als Lösung der Feldgleichungen (80) resultiert, wie man leicht nachweist, ein Linienelement von folgender Form:

$$\mathrm{d}s^2 = \left(1 + \frac{\beta}{r}\right)\mathrm{d}r^2 + r^2\,(\mathrm{d}\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\varphi^2) + \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\mathrm{d}x_4^2. \tag{84}$$

Die beiden Konstanten α und β haben die Bedingung zu erfüllen:

$$\beta - \alpha = 4\varkappa A. \tag{85}$$

Die Einsteinsche Lösung ergibt sich als Spezialfall für verschwindendes A. Dann entsteht die Kopplung

$$\beta = \alpha. \tag{86}$$

Solange aber A beliebig ist, bleiben auch die beiden Konstanten α und β unbestimmt. Aus der Betrachtung des unendlich schwachen Außenfeldes *allein* ergibt sich *keine* nähere Einschränkung des Linienelements. Während also das Newtonsche Gravitationsgesetz und die Rotverschiebung auch weiter im alten Sinne herauskommen, da der Koeffizient von $\mathrm{d}x_4^2$ unverändert geblieben ist, wird die Konstante der Lichtablenkung und der Merkur-Perihelbewegung noch nicht festgelegt, da für diese Effekte auch der räumliche Teil des Linienelements ausschlaggebend ist.

In der Einsteinschen Theorie braucht man über die Konstitution der Materie im Innern des anziehenden Körpers gar nichts zu wissen, um das Linienelement im Außenraum eindeutig festzulegen. Analog zur Newtonschen Theorie kommt in die Integration der Feldgleichungen nur *eine* Integrationskonstante herein: die Gesamtmasse des anziehenden Körpers. In der hier entwickelten Theorie ist die Situation verwickelter.

Die Integration der Feldgleichungen des leeren Raumes hängt von *zwei* Konstanten ab. Man muß das makroskopische Verhalten der Materie *innerhalb* des anziehenden Körpers kennen, um daraus, in Gemeinschaft mit den Kontinuitätsbedingungen an der Grenze zwischen Materie und Äther, die a priori unbestimmte Konstante A zu ermitteln und damit die Kopplung zwischen β und α festzulegen.

Um den Zustand der kontinuierlich verschmierten, elektrisch neutralen Materie phänomenologisch zu erfassen, könnte man daran denken, eine dem Lorentzschen statistischen Verfahren analoge Methode anzusetzen. Wir begegnen aber hier einer wesentlichen Schwierigkeit, die vorerst die Durchführung des Programms vereitelt. Der Hauptbestandteil des neutralen mechanischen Spannungs-Energietensors, die Massendichte μ und der mit ihr verbundene „kinetische Impulstensor" $\mu \dot{x}_i \dot{x}_k$ wird von der Theorie nicht unmittelbar geliefert. Jedenfalls nicht, wenn wir uns auf Glieder erster Ordnung und rein statische Felder beschränken. — Wir stehen hier demselben Geheimnis gegenüber, das schon im Zusammenhang mit der statischen elektrischen Ladung aufgetaucht ist: auch die Ladungsdichte ϱ und der mit ihr verbundene Stromvektor $\varrho \dot{x}_i$ wurde nicht in unmittelbarer Form von der Theorie geliefert. Es scheint, daß die materiellen Felder sich über eine hochfrequente Schwingung aufbauen, was das normale „Gleichgewicht der Größenordnungen" aufhebt, so daß die Größen zweiter Ordnung nicht mehr neben den linearen Gliedern vernachlässigt werden können. So, wie die elektrische Ladung, scheint auch die Masse einen Überlagerungseffekt pulsierender Felder darzustellen.

Die Unkenntnis des richtigen Behandelns der Massendichte erlaubt es noch nicht, das statische Gravitationsproblem weiter zu fördern. Es läßt sich noch nicht entscheiden, ob eine genauere Kenntnis des makroskopischen Materietensors im Innern der Sonne zu einer neuen Verknüpfung der beiden Konstanten α und β des Linienelements (84) führen wird, an Stelle der Einsteinschen Verknüpfung (86), um auf diesem Wege den von Freundlich und seinen Mitarbeitern gefundenen und auch von anderer Seite bestätigten anomalen Wert der Lichtablenkung[1]) zu erklären.

Zusammenfassung.

Der Schritt, der in der vorliegenden Arbeit vollzogen wird, bedeutet für die allgemeine Relativitätstheorie dasselbe wie in der analytischen Mechanik der Übergang von den Lagrangeschen Bewegungs-

[1]) Siehe das Referat von A. H. Rosenthal, Naturwissensch. **21**, 806, 1933.

gleichungen zur Hamiltonschen kanonischen Dynamik. Ebenso, wie dort die kanonische Behandlungsweise auch Probleme in Angriff nehmen läßt, die der ursprünglichen Lagrangeschen Mechanik beträchtliche Schwierigkeiten bereiten würden, führt auch hier die kanonische Methode zu einer weitgehenden Ausdehnung des bisherigen Rahmens der Relativitätstheorie, ohne dabei die klassische Riemannsche Geometrie zu verlassen. Für die bisherige (Lagrangesche) Behandlungsweise war die skalare Riemannsche Krümmung R die einzig natürliche Wirkungsinvariante, da sie der plausiblen Forderung genügte, in den Krümmungskomponenten *linear* zu sein. In der neuen kanonischen Formulierung wird das Wirkungsprinzip *immer* linear in den R_{ik}, was auch die ursprüngliche Lagrangesche Funktion sein mag.

Die neue Fundamentalfunktion ist die Hamiltonsche Funktion. Dieselbe verschwindet für die alte Wahl der Wirkungsinvariante. Wir führen als neue Fundamentalinvariante einen in den Krümmungsgrößen *quadratischen* Ansatz ein. Wir sind damit in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Mechanik der Kontinua. Ferner läßt sich dieser Ansatz innerlich stützen durch die exzeptionelle Eigenschaft, *„eichinvariant"* zu sein, d. h. von einer Änderung des Maßstabes unbeeinflußt zu bleiben. Die Hamiltonsche Funktion wird jetzt ebenfalls quadratisch in den Fundamentalgrößen.

Die Hamiltonsche Methode führt zu einer *Verdopplung* der Fundamentalgrößen. Neben den metrischen Tensor g_{ik} tritt der kanonisch konjugierte Tensor h_{ik}, neben den Materietensor T_{ik} der konjugierte Materietensor Θ_{ik}. Der neue Tensor h_{ik} kann gedeutet werden als unendlich schwache *Deformation* des metrischen Grundfeldes. Der Tensor Θ_{ik} bedeutet dann den Materietensor des Deformationsfeldes.

Die kanonischen Gleichungen drücken zwei fundamentale Verknüpfungen aus. Die erste Gleichung verknüpft den Materietensor des Grundfeldes mit dem *mechanischen* Spannungstensor, der ganz die Form des elastischen Spannungstensors isotroper Körper hat. Die zweite Gleichung verknüpft den Materietensor des Deformationsfeldes mit dem *elektromagnetischen* Spannungstensor. Mechanische und elektrische Wirkung kommen in den beiden kanonisch konjugierten Gleichungen *getrennt* zum Ausdruck.

Der elektromagnetische Spannungstensor unterscheidet sich vom Maxwellschen Ansatz nur dadurch, daß der antisymmetrische Tensor der Feldstärke durch den symmetrischen Deformationstensor h_{ik} ersetzt ist. Da der elektromagnetische Spannungstensor in den Deformationsgrößen

quadratisch ist, kann er für unendlich schwache Felder vernachlässigt werden. Dann verschwindet der Materietensor des Deformationsfeldes. Das bedeutet, daß die Deformation keine Strukturänderung der Geometrie bedingt. Eine solche Deformation ist einer bloßen Koordinatenverschiebung äquivalent, also rein *elastischer Natur*. Der Vektor der elastischen Verschiebung kann mit dem elektromagnetischen *Vektorpotential* identifiziert werden. Die mechanischen Bewegungsgleichungen (Divergenzgleichung des Materietensors T_{ik}) ergeben die vier Bestimmungsgleichungen des Vektorpotentials, die mit den Maxwellschen Gleichungen des leeren Raumes äquivalent sind. Man erhält auf diese Weise eine Theorie des optischen und elektromagnetischen Feldes, entsprechend einer elastischen Theorie des Äthers.

Das Fehlen der Fundamentallösungen des kanonischen Gleichungssystems erlaubt es noch nicht, definitive Beweise für den Vorrang der hier entwickelten Theorie gegenüber den früheren Ansätzen zu erbringen. Jedoch die innere Plausibilität der Theorie, die Zwangsläufigkeit, mit der die Elektrizität schon in die Grundfesten der Metrik eingebaut in Erscheinung tritt, die Prägnanz der adäquaten mathematischen Formulierung, die neuen Ausblicke auf eine befriedigende Theorie der Materie ließen es gerechtfertigt erscheinen, die allgemeinen Grundlagen der Theorie auch ohne spezialisierte Anwendungen darzustellen.

Lafayette, Ind., Math. Dpt. der Purdue University, zur Zeit *Szekesfehervar (Ungarn)*, Mai 1935.

Ungewöhnliche Formen der Ionenwanderung.

Von **D. Kreichgauer** und **F. Mönch** in Mödling bei Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1935.)

Ein elektrischer Strom in Elektrolyten kann zweierlei Formen annehmen. Entweder fließen beide Ionenarten in entgegengesetzter Richtung, oder es fließt ausnahmsweise und für kurze Zeit nur eine Art allein. Letztere Form ist labil, sie wird hier beschrieben.

Während der elektrische Strom in Metallen ein leicht zu übersehender Vorgang ist, kann er in zersetzbaren Leitern eine verwickelte Erscheinung sein. Wir verfolgen z. B. den Strom in Zinksulfatlösung zwischen Zinkelektroden unter möglichst einfachen Bedingungen, nämlich in einem senkrecht stehenden zylindrischen Glasgefäß, dessen Boden und Decke aus Zinkplatten bestehen. Die Platten sollen nur mit einer ihrer Flächen die Flüssigkeit berühren, und der „Strom" soll vom Boden aus eintreten. Dann können bei Stromschluß zwei verschiedene Erscheinungen auftreten. Im einfachsten und häufigsten Fall fängt der Widerstand gleich zu wachsen an, anfangs nur langsam, dann deutlich schneller. Die oberste Flüssigkeitsschicht verliert ja meistens rasch einen merklichen Teil ihres Salzes. Dadurch wird sie leichter und muß oben bleiben.

Unter mittleren Verhältnissen (halbnormale Lösung und geringe Stromdichte) ist aber die Anfangsperiode in ungefähr einem Viertel aller Fälle von der beschriebenen verschieden, auch wenn scheinbar alle Umstände gleich sind. Der Strom fängt dann nämlich nicht sofort an abzunehmen, sondern er bleibt, scheinbar ohne Grund, bis zu 25 Minuten fast konstant. Damit ist eine zweite Erscheinung immer verbunden, nämlich die Polarisation der Kathode bleibt ganz aus oder sie hält sich in engen Grenzen, während sie sonst nach kurzer Zeit schon eine störende Größe erreicht. Alles weist auf labile Verhältnisse hin, am meisten die ganz verschiedene Dauer der Erscheinung und ihre Unberechenbarkeit. Wir stellen in Fig. 1 drei schematische Fälle des Stromverlaufs nebeneinander. Fig. 1a stellt den häufigsten Gang des Widerstandes dar, in dem nichts Labiles zu erkennen ist. Fig. 1b und 1c zeigen ihn bei kürzerer oder längerer Dauer der Labilität. Die Krümmung der

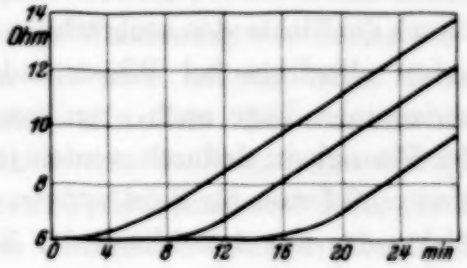


Fig. 1.

Kurve ist in den letzteren Fällen anfangs fast Null, sie schlägt früher oder später zu normaler Größe um. Hohe Temperatur verzögert den Umschlag.

In allen bisher beschriebenen Erscheinungen spielt nur das Kation eine aktive Rolle; das Anion dagegen ist in unserem Falle einem Hindernis zu vergleichen, das zuweilen stört und zuweilen nicht, das aber niemals fördernd in den Gang der Ereignisse eingreift. Nur das Kation kann ja Ladungen *übertragen*, aber auch dieses nicht ungehindert, denn es wird meist vom Anion schon bald darin gehemmt. Letzteres gibt niemals Ladungen weiter, auch nicht an seinesgleichen. Im günstigsten Fall rücken die Anionen vor der Anode näher aneinander, was natürlich nur unter Absorbierung von Energie möglich ist, d. h. unter Überwindung eines Hindernisses der Bewegung.

Lücken in den bisherigen Messungen. In den ersten Minuten der elektrolytischen Leitung treten manchmal gesetzmäßige Erscheinungen auf, die bisher noch nicht beschrieben wurden, wohl deshalb, weil man die Versuchsbedingungen nicht sorgfältig genug auswählte und so die Durchsichtigkeit der Versuche störte. Zudem hatte man fast immer ein ganz bestimmtes Ziel, das man, auch ohne auf anfängliche „Störungen" zu achten, leicht erreichen konnte. Die meisten Fälle elektrolytischer Leitung eignen sich überhaupt nicht zur genauen Verfolgung der hier beschriebenen Vorgänge. Dahin gehören die zahllosen Messungen mit Wechselstrom, und die Versuche mit Lösungen, die beim Stromdurchgang freie Gase entwickeln. An deren Bewegung nimmt immer auch die Flüssigkeit teil. Auch sonst noch treten Störungen der hier zu verfolgenden Erscheinungen ein, so beim Silbervoltameter, wo man die Kathode nach unten verlegt und dadurch eine fortwährende Mischung der Lösung gewinnt, oder wenn man zu dem gleichen Zweck die Elektroden senkrecht in die Flüssigkeit taucht. Einzelne Physiker haben allerdings bei Widerstandsmessungen die Kathode manchmal in horizontaler Lage nach oben gesetzt, aber nicht ganz an die Oberfläche der Flüssigkeit, dadurch werden jedoch die Strömungen nicht unterdrückt. Man muß ferner für Salzlösungen — nur um solche handelt es sich hier — Elektroden aus dem Metall des Kations wählen und diese Elektroden genügend groß machen. Um auch ganz kleine Bewegungen auszuschließen, gießt man die Lösung in eine Schicht aus reinem Quarzsand, oder man läßt sie von „gehärtetem" Filtrierpapier aufsaugen. Man erkennt hieraus ohne weiteres, wie selten ganz einwandfreie Versuche sein mußten.

Neue Versuchsbedingungen. Labile Zustände großer Atomgruppen finden nur ganz selten einige Beachtung; man geht ihnen gern aus dem Weg und behandelt sie mehr als Störungsursachen. So geschah es bisher auch

für einzelne Vorgänge bei der Elektrolyse. Wir führen ein Beispiel aus unserer Erfahrung an. Wir wollten einen möglichst einfachen Fall von elektrolytischer Leitung in Salzlösungen messend verfolgen und wählten dazu eine Zinnchlorürlösung mit $^1/_4$ Mol Salz ($^1/_4$ normal). Diese wurde in ein geöltes, ganz dichtes Holzkästchen mit 12×5 cm^2 lichter Weite gegossen, das 3 cm hoch mit feinstem Quarzsand angefüllt war, um so jede Strömung der Flüssigkeit auszuschließen. Der Sand war vorher erst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet worden. Unter dem Sande lag die Zinnanode, die fast den Querschnitt des Kästchens ausfüllte, auf ihm die Zinnkathode, sie war nur auf ihrer Unterseite benetzt. Ein Strom von etwa 0,117 Amp. lief also von unten nach oben durch die im Sande stehende Lösung, er war bis auf geringe Schwankungen konstant, wie die Kurve *a* in Fig. 2 zeigt. Eine solche Konstanz ist nur dann möglich, wenn die der Kathode anliegende Flüssigkeitsschicht keine Verminderung des Salzgehalts erfährt, also weder eine Verminderung der Anionen, noch der Kationen. Für letztere ist die Konstanz der Anzahl leicht aufrechtzuerhalten, es brauchen hierzu nur ebensoviele Kationen zur Kathode hin zu wandern, als dort ausgeschieden werden. Die Anionen dagegen können hier nur dann ihre Konzentrationen bewahren, *wenn sie ganz stehen bleiben*, abwandernde könnten ja nicht ersetzt werden. Solche einseitige Wanderung war bisher nur in festen Kristallen bekannt, dort kann sie aber beliebig lange dauern.

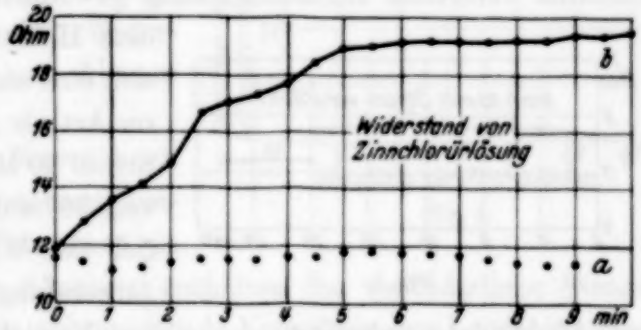


Fig. 2.

Man kann diese Verhältnisse auch auf andere Weise beschreiben. Wir wollen es für Zinksulfat tun, weil dafür mehr Beobachtungen vorliegen. Beim Stillstand des Anions wäre dessen Überführungszahl Null, die des Kations dafür Eins. Unter gewöhnlichen Umständen betragen diese Zahlen für die Schwefelsäure (Anion) 0,68 und für das Zink 0,32. Das Zinkion wandert also aus noch unbekannten Gründen im Innern der Lösung etwa dreimal langsamer als im Endquerschnitt vor der Kathode, in letzterem muß deshalb Verdünnung eintreten (wirkt das anhaftende „Kristallwasser" als Bremse?).

Kurve *b* in Fig. 2 wird das Vorhergehende für Zinnchlorür ergänzen. Sie stellt den Gang des Widerstandes derselben Lösung dar, die tags vorher

Kurve *a* geliefert hatte. Die Lösung in der Wanne blieb nämlich über 21 Stunden lang stehen und wurde dann von neuem der Messung unterworfen. Der Widerstand war unterdessen fast völlig zu dem nahe gelegenen Ausgangswert zurückgekehrt, er fing aber bei Stromschluß sofort zu wachsen an, der Strom setzte also gleich mit zweiseitiger Leitung ein, und beide Ionenarten waren an seiner Bildung beteiligt, von der ersten bis zur sechsten Minute. Eine neu angesetzte Zinnchlorürlösung verhielt sich schon beim ersten Stromeintritt ähnlich wie im Falle 2b. Möglicherweise sind nicht so selten beide Leitungsformen gleichzeitig, aber in verschiedener Stärke als getrennte Stromfäden vorhanden.

Kurve 3 ist mit der in Fig. 2 verwandt. Sie ist in halbnormaler, mit Gelatine versetzter Zinksulfatlösung gewonnen worden, die 3 cm tief in dem Holzkästchen stand. In ihr zeigt sich eine auffallende Erscheinung anderer Art als in früheren Fällen. Als der Strom 20 Minuten nach seinem Beginn von 98 auf 134 mA verstärkt ward, fiel der Widerstand um 14%. Die Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf Elektrolyte erfordert also einige Vorsicht, die bei Anwendung auf Metalle nicht nötig ist. Einzelne noch auffallendere Fälle dieser Art seien hier angeschlossen.

Fig. 3.

Erweiterung der Versuchsbedingungen. Die im folgenden beschriebenen Versuche erstreckten sich auf drei Zinksulfatlösungen, von denen die stärkste $^1/_4$ Mol Salz im Liter enthielt, die mittlere $^1/_8$ Mol und die schwächste $^1/_{16}$ Mol. Alle drei Lösungen standen 3 cm hoch frei in dem erwähnten Holzkästchen, ohne Sand. Jede Messungsreihe begann und endete mit einer Messung bei geringerer Stromstärke, zwischen beiden war der Strom drei- bis viermal stärker. Die Resultate zeigten überall einen ähnlichen Gang, wie die folgenden Zahlen beweisen. Die $^1/_4$normale Lösung hatte 11,3 Ohm bei Verwendung des schwachen Meßstromes und 9,3 Ohm bei starkem, die $^1/_8$normale hatte bzw. 17,1 und 15,0 Ohm, die $^1/_{16}$normale hatte 24,2 und 22,3 Ohm. Die Abnahme des spezifischen Widerstandes bei Verwendung größerer Stromstärke kann wohl nur darin ihren Grund haben, daß die Ionen bei stärkerem Strome mit weniger anhängenden Wassermolekeln belastet sind und sich infolgedessen leichter durch die Lösung schieben.

Ein ähnliches Resultat ergab sich bei Messung des Widerstandes einer $^1/_{64}$normalen Zinksulfatlösung, die auch 3 cm tief ohne Sand in der Holz-

wanne stand. Bei dem stärkeren Strome von 0,058 Amp. betrug der Widerstand 52,0 Ohm, bei dem schwächeren von 0,027 Amp. aber 53,6 Ohm. Versuche mit Lösungen in Quarzsand hatten ganz ähnliche Resultate, wie die hier folgenden zwei Beispiele zeigen. Eine $^3/_8$normale Zinksulfatlösung wurde der Prüfung unterworfen. Sie besaß bei einem Strom von 0,035 Amp. den Widerstand 17,9 Ohm, bei dem stärkeren Strom von 0,115 Amp. aber nur 15,9 Ohm. Ähnlich war das Resultat in einer $^1/_4$normalen Zinnchlorürlösung. Ihr Widerstand betrug bei Verwendung eines Meßstromes von 0,039 Amp. 10,2 Ohm; wurde aber der Strom auf 0,092 Amp. erhöht, so fiel der Widerstand auf 9,1 Ohm. Es ist nicht ratsam, der Zeitersparnis wegen die Versuche ohne Sand stark vorwiegen zu lassen, man riskiert dabei eine Abschleifung der Widerstandsunterschiede infolge von kleinen Mischungen.

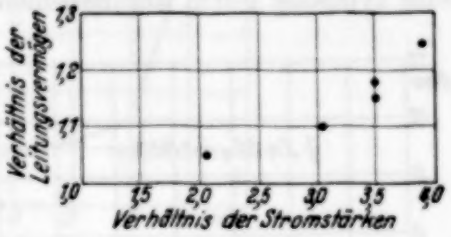


Fig. 4.

Hier möge noch eine Kurve auch den systematischen Zusammenhang zwischen Stromstärke und Widerstand in Zinksulfat beleuchten. Die Abszissen enthalten das veränderliche Stromverhältnis, die Ordinaten das entsprechende Verhältnis der Leitfähigkeiten (Fig. 4). Letztere nehmen zwar langsam, aber in beschleunigtem Maße zu.

Einfachere Versuchsbedingungen. Im folgenden soll eine Reihe von viel leichter als bisher auszuführenden Messungen mit Elektrolyten beschrieben werden. Wir ließen nämlich die Salzlösungen durch „gehärtetes" Filtrierpapier von 0,08 mm Dicke aufsaugen und legten dieses zwischen die Elektroden. Die dabei verwendeten sechs bis zwölf Blätter waren 4×12 cm^2 groß. Die so angestellten Versuche hatten den Nachteil, daß sie je nach der Stromstärke nur 7 bis 12 Minuten dauern durften. Von da ab wuchs das Metall leicht von der Kathode aus wolkenartig in das Papier vor. Man verhütet das, wo es nötig scheint, durch Zusatz von Gelatine oder Stärkekleister. Unsere Messungen waren aber meist nach 10 Minuten schon beendet. Wer derartige Versuche anstellen will, muß auf einen unscheinbaren Umstand achten, der sehr stören kann. In Filtrierpapier bleiben nämlich leicht kleine Luftbläschen hängen, die man kaum bemerkt, die aber doch den Erfolg der Messungen fast immer vereiteln. Man vermeidet diesen Übelstand dadurch, daß man nur „gehärtetes" Filtrierpapier benutzt, und daß man nach Auflegung jeden Blattes durch mehrmaliges Streichen mit einem glatten Gegenstand alle Bläschen entfernt und eine gleichmäßige Dicke der flüssigen Schicht erzielt.

Wie bisher, so wurde auch jetzt ein häufig kontrollierter Doppelakkumulator als Stromquelle benutzt. Ein geprüfter Widerstand regulierte die Stromstärke, die meist unter 0,13 Amp., sehr häufig unter 50 mA blieb, so daß die Stromdichte nur selten 0,001 Amp. pro cm^2 der Elektroden überschritt. Die auftretende Polarisation war bei einseitiger Leitung sehr gering, 0,03 bis 0,05 Volt. Sobald die zweiseitige eintrat, stieg sie leicht auf 0,2 bis 0,4, vereinzelt auf 0,6 Volt, dabei trat Wasserstoffentwicklung ein. — Nach unseren Erfahrungen gelingen die Versuche nicht mehr sicher, wenn in $^1/_4$normalen Lösungen die Stromdichte 2 mA pro cm^2 übersteigt.

Ein Beispiel soll die eintretenden Verhältnisse erläutern. Fig. 5 enthält eine typische Form der Stromentwicklung, wie sie unter etwa vier Fällen mit anscheinend gleichen Bedingungen zufällig einmal auftritt. Die verwendete halbnormale Zinksulfatlösung war in sechs Blättern Filtrierpapier enthalten. Der anfänglich einseitige Strom von etwa 63 mA ging innerhalb der siebenten Minute schnell, aber nicht plötzlich aus der einseitigen in die zweiseitige Form über, gleichzeitig nahm der Widerstand in der Grenzschicht (nur in dieser) durch Abwanderung des Salzgehalts jener Schicht ganz stark zu (meist zeigt sich solches Wachstum des Widerstandes früher, sogar unmittelbar nach Stromschluß).

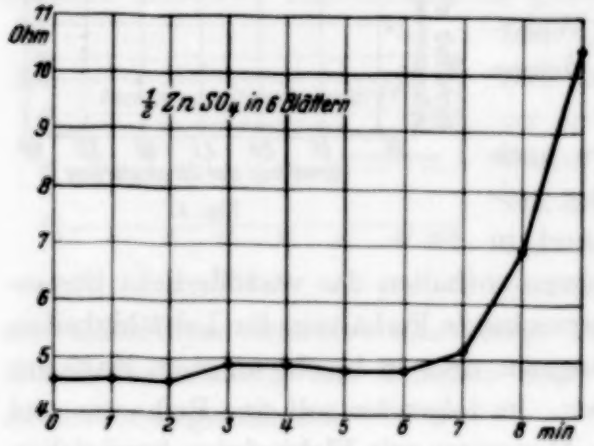


Fig. 5.

Einen ganz verwandten Fall wie Fig. 5 zeigt die Kurve 6a. Sie enthält gleich jener das Resultat einer Messungsreihe in halbnormaler $ZnSO_4$-Lösung und sie ist auch bei fast gleicher Stromstärke gewonnen, die Resultate sind trotzdem verschieden. Die Labilität in 6a dauerte ja ohne ersichtlichen Grund fast 4 Minuten länger als in Fall 5. Die Schnelligkeit des Umschlages ist aber fast gleich. Die anfangs unbedeutenden Schwankungen der Kurve nahmen in der achten Minute an Umfang zu, bis in der elften Minute der völlige Umschlag aus der vorwiegend einseitigen zur zweiseitigen Leitung erfolgte. Die Kurve 6b nimmt früher und schärfer ihre definitive Form mit zweiseitiger Leitung an. Der Widerstand wächst hier in der vierten Minute um 6 Ohm, während er in der zweiten nur um $^1/_4$ Ohm zugenommen hatte.

Kurve 7a ist fast unter den gleichen Umständen entstanden wie Kurve 5 und 6a. Trotzdem ist der Kampf beider Leitungsformen hier schärfer. Auch bei Gewinnung der Kurve 7b waren die Versuchsbedingungen den

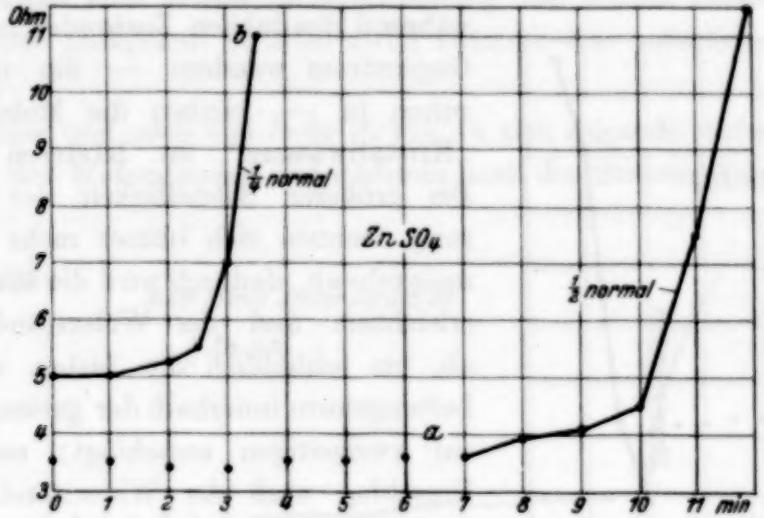


Fig. 6.

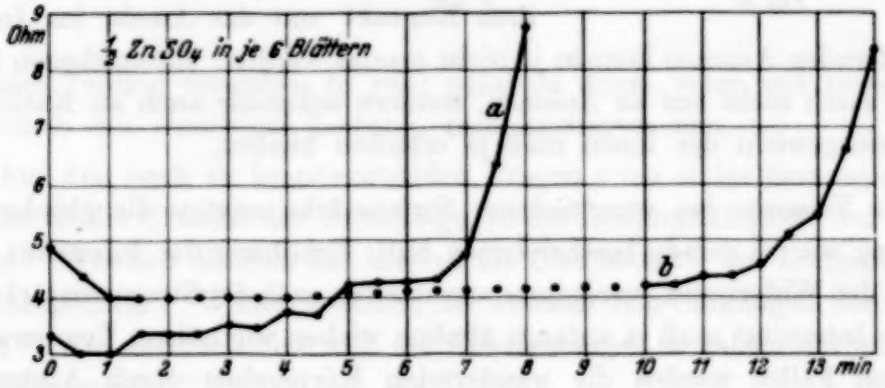


Fig. 7.

früheren ähnlich, aber die Temperatur war um etwa 10^0 höher und das beschwerende Gewicht war kleiner. Ohne Zweifel begünstigt höhere Temperatur den Eintritt und die Dauer der Labilität.

Folgen der Stromverstärkung. Eine Schicht von 12 Blättern Filtrierpapier war mit halbnormaler Zinksulfatlösung angefeuchtet und durch ein mäßiges Gewicht beschwert worden. Nach Einleitung des Stromes fing dessen Stärke nicht gleich an abzunehmen, wie in der Mehrheit ähnlicher Fälle, sondern er blieb erst $3^1/_2$ Minuten lang konstant (Fig. 8), und er wäre es fast sicher noch länger geblieben, wenn man ihm dazu Zeit gelassen hätte. Aber der Strom wurde hier um mehr als die Hälfte verstärkt. In metallischen

Leitern wird dadurch der Widerstand nicht merkbar beeinflußt, in Salzlösungen aber geht er sprungweise zurück, das war auch hier der Fall. Solch ungewöhnliches Verhalten ist allerdings aus den Eigenschaften der Salzlösungen verständlich. Solange nämlich die positiven (Metall-) Ionen während des labilen Zustandes noch ohne Gegenstrom wandern — die negativen ruhen ja —, bleiben die Molekeln des „Kristallwassers" an letzteren kleben. Bei größerer Schnelligkeit der Wanderung trennen sich immer mehr Wassermolekeln ab, dadurch wird die Wanderung erleichtert und der Widerstand nimmt ab, bis schließlich die bisher einseitige Leitungsform innerhalb der ganzen Lösung zur zweiseitigen umschlägt; nach dem Umschlag muß der Widerstand, wegen rascher Verdünnung der Salzlösung neben der Kathode, stark wachsen. Die aus dem Kontakt mit der Anode ins Innere abwandernden Anionen können ja nicht ersetzt werden. Infolgedessen fehlt es dort rasch nicht nur an Anionen, sondern sekundär auch an Kationen, das Gleichgewicht der Ionen muß ja erhalten bleiben.

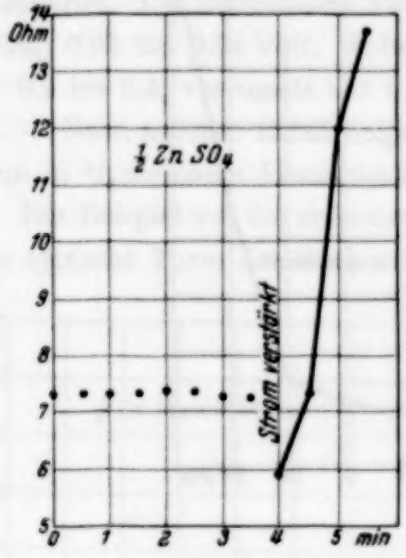


Fig. 8.

Alle Versuche bei verschiedener Stromstärke zeigten die gleiche Erscheinung wie im gerade beschriebenen Fall: Erhöhung der Intensität verkleinert den Widerstand, wenigstens unmittelbar nach der Stromverstärkung. Größere Intensität muß ja anfangs ähnlich wirken wie höhere Temperatur: in beiden Fällen werden die wandernden Körperchen durch Abstreifen von anhängenden Wassermolekeln kleiner und so auch beweglicher.

Ein ähnlich lehrreicher Versuch war folgender. Zwölf übereinandergeschichtete Blätter Filtrierpapier waren mit halbnormaler Zinksulfatlösung getränkt, dann zwischen die Elektroden gebracht und mit einem mäßigen Gewicht beschwert worden (Fig. 9). Der Strom von 0,063 Amp. blieb $9^1/_2$ Minuten lang nahezu konstant. Eine Verstärkung auf 0,103 Amp. bewirkte eine plötzliche Änderung in der Widerstandskurve, so wie sie der Bildung einer verdünnten Schicht unmittelbar neben der Kathode entspricht. Innerhalb 1 Minute stieg der Widerstand um mehr als 7 Ohm, während er vorher in $9^1/_2$ Minuten nur um etwa $^1/_2$ Ohm gewachsen war. Der labile Zustand war umgeschlagen, und die zweiseitige Leitung mit ihrer

Vergrößerung des Widerstandes unmittelbar neben der Kathode war eingetreten. In der kritischen Minute waren nur 1,9 mg Zink ausgeschieden worden. Diese mußten aus einer sehr dünnen Schicht stammen, wenn aus ihrem Verlust eine Widerstandsvermehrung von 7 Ohm entstehen sollte. Der gesamte Zinkgehalt in allen zwölf Blättern war natürlich gleich groß geblieben.

Die hier und noch viel mehr in Fig. 7a sich zeigende stufenweise Entwicklung des Widerstandes und dadurch auch des Stromes kann wohl nur

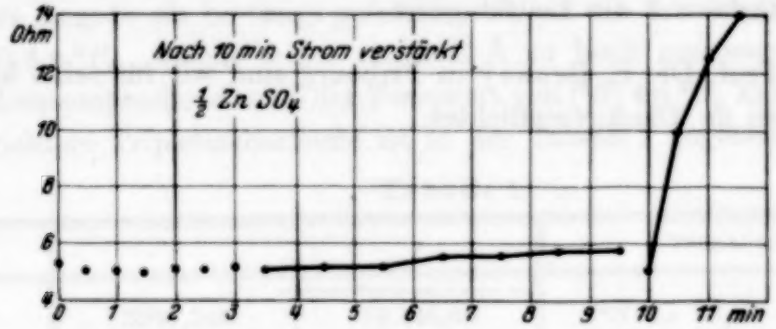


Fig. 9.

auf eine Teilung desselben in zwei parallele Arme, einen mit zweiseitiger und einen mit einseitiger Leitung, zurückzuführen sein.

Aus den noch zu beantwortenden Fragen seien einige herausgegriffen. Welche ist die Ursache des Umschlages in der Leitungsfähigkeit von Metallsalzen? Welchen Einfluß hat darauf die Stromstärke, die Konzentration, die Temperatur? Woher kommen die starken Schwankungen der Polarisation? Wie unterscheiden sich die Erscheinungen in Salzen mit und ohne Kristallwasser?

Zusammenfassung.

1. Wenn ein Strom durch eine Metallsalzlösung fließt ($ZnSO_4$), so übernehmen zuweilen die *Metall*ionen den ganzen Leitungsmechanismus, indem sie allein wandern, während die stärker gehinderten (nicht ersetzbaren) Säureionen (SO_4) stehenbleiben. Dieser Zustand ist immer labil. Er geht in Zinksalzen von mäßiger Konzentration im Laufe von etwa 2 bis zu 25 Minuten in den normalen Zustand mit zweiseitiger Wanderung über (Versuche zu Fig. 5, 6, 7, 8, 9).

2. Sobald die zweiseitige Wanderung beginnt, entsteht am Kontakt mit der Kathode (durch Abwanderung *beider* Ionen) eine starke Verdünnung der Lösung, und damit eine schnelle Zunahme des Widerstandes (Fig. 8, 9).

3. Die Dauer des labilen Zustandes wird verlängert durch kleinere Stromdichte, durch größere Konzentration und durch erhöhte Temperatur.

4. Das latente „Kristallwasser", das die Ionen in irgendeiner Form festhalten, scheint die Labilität zu begünstigen, indem es den Beginn der *Anionen*wanderung erschwert und oft verzögert.

5. Der Widerstand von Salzlösungen nimmt bei zunehmender Stromstärke ab. Dadurch wird die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in diesen Lösungen schwerer erkennbar.

6. Zusatz von Gelatine zu einer Salzlösung vergrößert den Einfluß der Stromstärke auf die Leitfähigkeit.

Herrn Prof. Dr. E. Brasey in Fribourg sind wir für seine kritischen Bemerkungen zu Dank verpflichtet.

Funkenspektrum des Chlors (Cl II).

Von **K. Murakawa** in Tokio.

(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

Die frühere Angabe über das Spektrum Cl II wird ergänzt und erweitert. Sämtliche bisher identifizierten Tripletterme von Cl II sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Der Bau des Spektrums Cl II wurde bereits früher mitgeteilt[1]). Ich habe jetzt das Wellenlängenmaterial dieses Spektrums revidiert und die frühere Angabe als bestätigt gefunden, bis auf die Kombination $(^4S)\,4s\,^3S_1 - (^4S)\,4p\,^3P_0$, welche leider um 0,44 Å zu hoch gemessen worden war, und dementsprechend muß der Termwert von $(^4S)\,4p\,^3P_0$ korrigiert werden. Die richtige Triplettscharfserie ist in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

I	λ	ν	Termkombination
7	5221,340	19 146,86	$(^4S)\,4s\,^3S_1 - (^4S)\,4p\,^3P_1$
10	5217,92	19 159,41	$(^4S)\,4s\,^3S_1 - (^4S)\,4p\,^3P_2$
1	5217,35 *	19 160,13	$(^4S)\,4s\,^3S_1 - (^4S)\,4p\,^3P_0$
1	4572,35	21 864,47	$(^4S)\,4p\,^3P_0 - (^4S)\,5s\,^3S_1$
8	4572,20	21 865,19	$(^4S)\,4p\,^3P_2 - (^4S)\,5s\,^3S_1$
5	4569,545	21 877,91	$(^4S)\,4p\,^3P_1 - (^4S)\,5s\,^3S_1$
3	2667,37	37 479,0	$(^4S)\,4p\,^3P_2 - (^4S)\,6s\,^3S_1$
2	2666,48	37 491,5	$(^4S)\,4p\,^3P_1 - (^4S)\,6s\,^3S_1$

* Korrigiert.

Tabelle 2.

I	λ	ν	Termkombination
0	8392,5	11 912,1	$(^4S)\,3d\,^3D_1 - (^4S)\,4p\,^3P_1$
1	8383,1	11 925,5	$(^4S)\,3d\,^3D_1 - (^4S)\,4p\,^3P_0$
2	8362,3	11 955,2	$(^4S)\,3d\,^3D_2 - (^4S)\,4p\,^3P_1$
3	8361,1	11 956,9	$(^4S)\,3d\,^3D_3 - (^4S)\,4p\,^3P_2$
0	8353,5	11 967,7	$(^4S)\,3d\,^3D_2 - (^4S)\,4p\,^3P_2$
9	3329,02 *	30 030,27	$(^4S)\,4p\,^3P_2 - (^4S)\,4d\,^3D_3$
4	3316,76	30 141,30	$(^4S)\,4p\,^3P_2 - (^4S)\,4d\,^3D_2$
8	3315,38 **	30 153,79	$(^4S)\,4p\,^3P_1 - (^4S)\,4d\,^3D_2$
4	3307,79	30 222,99	$(^4S)\,4p\,^3P_0 - (^4S)\,4d\,^3D_1$
5	3306,34	30 236,23	$(^4S)\,4p\,^3P_1 - (^4S)\,4d\,^3D_1$
4	2549,850	39 206,23	$(^4S)\,4p\,^3P_2 - (^4S)\,5d\,^3D_3$
2	2547,749	39 238,56	$(^4S)\,4p\,^3P_2 - (^4S)\,5d\,^3D_2$
3	2546,934	39 251,11	$(^4S)\,4p\,^3P_1 - (^4S)\,5d\,^3D_2$
2	2544,850	39 283,26	$(^4S)\,4p\,^3P_0 - (^4S)\,5d\,^3D_1$
2	2543,990	39 296,54	$(^4S)\,4p\,^3P_1 - (^4S)\,5d\,^3D_1$

* Teilweise Cl III. — ** Teilweise $(^4S)\,3d\,^3D_2 - (^2D)\,4p\,^3P_1$.

[1]) K. Murakawa, ZS. f. Phys. **69**, 507, 1931; einige weitere Multiplette wurden später identifiziert (Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **20**, 285, 1933).

Daß die jetzige Revision zutrifft, ist auch dadurch verständlich, daß jetzt die Serie $4p\,^3P - md\,^3D$ leicht gefunden werden kann, welche früher innerhalb der Meßgenauigkeit nicht als solche erkannt worden war. Diese Serie ist in der Tabelle 2 gegeben.

Sämtliche bisher identifizierten Tripletterme von Cl II sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Alle früheren Tripletterme sind um etwa $22\,cm^{-1}$ erniedrigt worden, um die Serie $(^4S)\,4p\,^3P - (^4S)\,ms\,^3S_1$ der Ritz-Formel genauer anzupassen.

Tabelle 3. Tripletterme von Cl II.

		1. Tiefstliegende Terme und P'-Terme.			
$3p\,^3P_2$	191 947,0		$(3s)\,(3p)^5\,^3P_2$	98 580,2	
		— 691,9			— 632,3
$3p\,^3P_1$	191 255,1		$(3s)\,(3p)^5\,^3P_1$	97 947,9	
		— 300,1			— 308,2
$3p\,^3P_0$	190 955,0		$(3s)\,(3p)^5\,^3P_0$	97 617,7	
		2. ^4S-System.			
$4s\,^3S_1$	79 342,00		$4d\,^3D_3$	30 112,3	
					— 110,9
$5s\,^3S_1$	38 317,40		$4d\,^3D_2$	30 001,4	
					— 82,4
$6s\,^3S_1$	22 703,7		$4d\,^3D_1$	29 919,0	
$4p\,^3P_2$	60 182,59		$5d\,^3D_3$	20 976,4	
		12,55			— 32,3
$4p\,^3P_1$	60 195,14		$5d\,^3D_2$	20 944,1	
		— 13,27			— 45,4
$4p\,^3P_0$	60 181,87		$5d\,^3D_1$	20 898,7	
$3d\,^3D_3$	72 139,49		$4f\,^3F_4$	27 738,1	
		10,90			1,5
$3d\,^3D_2$	72 150,39		$4f\,^3F_{3,2}$	27 739,6	
		— 43,04			
$3d\,^3D_1$	72 107,35				
		3. ^2D-System.			
$4s\,^3D_3$	65 166,81		$4d\,^3G_5$	18 671,2	
		39,42			33,3
$4s\,^3D_2$	65 206,23		$4d\,^3G_4$	18 704,5	
		18,32			21,4
$4s\,^3D_1$	65 224,55		$4d\,^3G_3$	18 725,9	
$5s\,^3D_3$	21 373,50		$4d\,^3F_4$	19 207,8	
		40,45			90,4
$5s\,^3D_2$	21 413,95		$4d\,^3F_3$	19 298,2	
		20,32			77,8
$5s\,^3D_1$	21 434,27		$4d\,^3F_2$	19 376,0	
$4p\,^3F_4$	44 750,50		$4d\,^3D_3$	17 096,6	
		72,60			31,9
$4p\,^3F_3$	44 823,10		$4d\,^3D_2$	17 128,5	
		71,88			34,9
$4p\,^3F_2$	44 894,08		$4d\,^3D_1$	17 163,4	
$4p\,^3D_3$	45 480,14		$4d\,^3P_2$	14 132,0	
		135,23			62,8
$4p\,^3D_2$	45 615,37		$4d\,^3P_1$	14 194,8	
		3,85			61,2
$4p\,^3D_1$	45 619,22		$4d\,^3P_0$	14 256,0	
$4p\,^3P_2$	42 151,17		$4d\,^3S_1$	14 526,0	
		— 154,00			
$4p\,^3P_1$	41 997,17				
		— 66,80			
$4p\,^3P_0$	41 930,37				

Tokio, Aeronautical Research Institute, Imperial University, Komaba.
Mai 1935.

Zur experimentellen Bestätigung der neuen Zustandsgleichungstheorie.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 8. Juni 1935.)

Es wird auf die Versuche von Hausen, Roebuck und Osterberg (für Luft und Argon) und Kapitza (für Helium) als auf die Bestätigung unserer Berechnungen der Inversion des Joule-Thomson-Effektes kurz hingewiesen.

Wir haben in unserer letzten Arbeit auf die Gestalt der Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes bei Helium hingewiesen. Es ist auf Grund der von uns entwickelten Theorie erkannt, daß diese Linie nicht eine *parabolische*, sondern die Form einer *aperiodischen Sprenglinie* hat. Es ist aus den Tabellen 1 und 2 — wo die unmittelbaren Versuchsresultate von Hausen[1]) und Roebuck[2]) und Roebuck und Osterberg[3]) mit den Interpolations- bzw. Extrapolationswerten zusammengestellt sind —, leicht zu sehen, daß auch für Luft und Argon ähnliche Verhältnisse wie bei Helium auftreten.

Man kann also erwarten, daß oberhalb etwa von 700 Atm. für Luft und 900 Atm. für Argon keine Inversion des Joule-Thomson-Effektes mehr möglich und *bei beliebiger Temperatur der Joule-Thomson-Effekt negativ ist.* Demgegenüber tritt bei Temperatur*erhöhung*, z. B. für Luft — unter der Bedingung, daß $p < 700$ Atm. ist —, die Inversion der Joule-Thomson-Effekte bei 440^0 C ($p = 20$ Atm.), bei 400^0 ($p = 40$ Atm.) usw. auf und unterhalb dieser Temperaturen, d. h. innerhalb der Inversionslinie, erscheint der Joule-Thomson-Effekt bei Argon und bei Luft wie bei Helium positiv.

Tabelle 1. Die Inversionspunkte des Joule-Thomson-Effektes bei Luft nach H. Hausen und J. R. Roebuck. Die gemäß der neuen Theorie extrapolierten Parameterwerte sind in Klammern ( ) eingeschlossen.

p Atm.	(≃ 0)	20	40	100	140	160	220	(500)	(700)	
t °C	(∞)	(440)	400	320	290	270	240	(120)	(40)	nach Roebuck
	(φ_π)	—	- 180	- 160	- 150	- 140	- 120	(-60)		
		—	—	- 150	- 140	- 130	- 120	—		nach Hausen

[1]) Helmuth Hausen, ZS. f. techn. Phys. **27**, 371, 445, 1926; auch Forschungsarbeiten, H. 274, ZS. d. Ver. d. Ing., Berlin 1926. — [2]) J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **60**, 537, 1925; besonders **64**, 287, 1930. — [3]) J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **46**, 785, 1934.

Tabelle 2. Die Inversionspunkte des Joule-Thomson-Effektes bei Argon nach J. R. Roebuck und Osterberg. Die Extrapolationswerte sind mit Klammern ( ) versehen.

p Atm.	($\simeq 0$)	60	100	140	200	250	(600)	(900)	
t °C	(∞)	(500)	450	—	375	340	(200)	(70)	nach Roebuck
	(ψ_n)	−146	− 138	− 128	− 120	− 109	(−50)		und Osterberg

Ebenfalls findet die Inversion des Joule-Thomson-Effektes bei der weiteren Temperatur*erniedrigung* der Gase unter konstant gehaltenem Druck wieder statt. Es ist die Inversion des Joule-Thomson-Effektes z. B. bei Argon bei -109^0 C ($p = 250$ Atm.), bei -138^0 C ($p = 100$ Atm.) usw., so daß unterhalb dieser Temperaturen, d. h. außerhalb der Inversionslinie, der Joule-Thomson-Effekt negative Werte annimmt, wie dies auch bei Helium der Fall ist. Was nun den letzteren betrifft, so haben wir die qualitative Bestätigung der von uns erhaltenen Resultate in den Versuchen von Kapitza[1]) bei der Verflüssigung von größeren Mengen des Heliums teils mit Hilfe der adiabatischen Ausdehnung, teils durch Verwendung des Joule-Thomson-Effektes. Man glaubt aus diesen Versuchen nämlich schließen zu müssen, daß etwa im Intervall von 30 bis 1 Atm. und bei etwa 20^0 K die positiven Größtwerte des Joule-Thomson-Effektes zu erwarten sind. Dies wird nämlich aus unseren Berechnungen[2]) genau gefordert.

Leningrad, Juni 1935.

[1]) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **147**, 189, 1934. — [2]) W. Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VIII. Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes bei Helium, ZS. f. Phys. **95**, 692, 1935.

Das Durchdringungsvermögen der kosmischen Sekundärstrahlen*).

Von **O. Zeiller** in Tübingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1935.)

Durch zahlreiche, stark variierte Zählrohrversuche wird klargemacht, wie schwierig es ist, die Absorbierbarkeit der aus Blei austretenden kosmischen Sekundärstrahlen (*C*-Strahlen) verläßlich zu messen. Insbesondere wird gezeigt, daß eine stark diffuse und relativ weiche Strahlung, vermutlich die *D*-Strahlung, die Absorptionsmessungen je nach der Zählrohrgeometrie verschieden stark beeinflußt. Dabei spielen auch Breite und Lage des Absorbers eine wichtige Rolle. Mit einer Anordnung, bei der alle Nebenerscheinungen nach Möglichkeit ausgeschaltet wurden, konnte der Absorptionskoeffizient der *C*-Strahlen für Blei gemessen werden. Vergleichsmessungen mit Aluminium ergaben Massenproportionalität. Eine Zusammenfassung der einzelnen Ergebnisse befindet sich am Schlusse der Arbeit.

§ 1. Einleitung. Rossi[1]) und von ihm unabhängig Fünfer[2]) wiesen mit Hilfe von Koinzidenzenzählungen nach, daß die kosmische Ultrastrahlung in Blei und anderen Materialien Sekundärstrahlen auslöst. Die hierfür charakteristische Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Dabei bedeuten 1, 2 und 3 drei Zählrohre, über denen sich eine Bleischicht P befindet. Wesentlich für die folgenden Betrachtungen ist die Zahl der koinzidierenden Ausschläge der drei Zählrohre in Abhängigkeit von der Dicke dieser Bleischicht. Die Kurve, welche diesen Zusammenhang darstellt, wird im folgenden als Rossische Koinzidenzkurve bezeichnet.

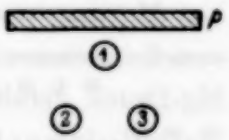


Fig. 1. Zur Rossischen Koinzidenzkurve.

Alle Beobachter haben diese Kurve dahin gedeutet, daß eine im Vergleich mit der Primärstrahlung weiche Strahlung in dem Blei Sekundärstrahlen (Schauerstrahlen) auslöst, die dann ihrerseits mit oder ohne Mitwirkung der Primärstrahlung die Koinzidenzen hervorrufen. Rossi insbesondere hat versucht, durch eine Reihe verschiedenartiger Messungen das Durchdringungsvermögen der wirksamen Strahlen zu bestimmen. Jedoch machte der außerordentlich komplexe Charakter der beteiligten Strahlenarten solche Messungen schwierig und schwer zu deuten. Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen knüpfen zu einem Teil an die Rossischen Messungen an.

*) Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

[1]) B. Rossi, Phys. ZS. **33**, 304, 1932; ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — [2]) Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933.

Kürzlich haben Geiger und Fünfer[1]) die Rossische Kurve unter neuen Gesichtspunkten analysiert. Die Strahlung, welche die Sekundäreffekte auslöst, wird als B-Strahlung bezeichnet und trägt Quantencharakter. Bei der Absorption dieser B-Quanten entstehen paarweise C-Elektronen, die dann ihrerseits in der Materie eine kräftige Wellenstrahlung (D-Strahlung) auslösen. Die C-Strahlen zusammen mit den D-Strahlen rufen die Koinzidenzen bei einer Zählrohranordnung wie Fig. 1 hervor. Eine unter diesen Gesichtspunkten durchgeführte Analyse der Rossischen Kurve ergab für die B-Quanten einen Absorptionskoeffizienten von 1,2 cm^{-1} Pb, für die C-Elektronen eine mittlere Reichweite von 2 cm Pb entsprechend einem Absorptionskoeffizienten von 0,5 cm^{-1} Pb. Die Härte der D-Strahlen wurde gleich der der Radium-γ-Strahlung geschätzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, die C- und D-Strahlung nach Möglichkeit voneinander zu trennen und ihren Charakter festzustellen. Hierzu waren eingehende Voruntersuchungen über die Methodik der Absorptionsmessung mit Hilfe von Koinzidenzenzählung notwendig.

§ 2. Vorbemerkung technischer Art. Die verwendeten Zählrohre waren aus Messing von 0,5 mm Wandstärke und hatten bei einem Durchmesser von 3 cm eine wirksame Länge von 27 cm. Sie waren mit Argon von 12 cm Hg-Druck gefüllt und erforderten eine Betriebsspannung von 1400 Volt. Nach Holzwarth[2]) zählen solche Zählrohre quantitativ. Ohne Abschirmung registrierten sie im Mittel 270 Stöße je Minute. Die Auszählung der Dreifachkoinzidenzen erfolgte unter Zuhilfenahme eines elektromagnetischen Zählwerks mit einem Koinzidenzverstärker, wie er von Mott-Smith[3]) angegeben wurde. Das Auflösungsvermögen des Verstärkers betrug $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ sec. Da die Koinzidenzenzählung im allgemeinen sehr viel Zeit erforderte, wurden die Messungen gleichzeitig an mehreren gleichartigen Apparaten durchgeführt. Auch standen im Institut konstruierte Hilfsapparate zur Verfügung, welche die stündlichen Stellungen der Zählwerke photographisch registrierten. Die verschiedenen Apparate ergaben, soweit Vergleichsmessungen ausgeführt wurden, dieselben Resultate.

Bei Tag wurden gelegentliche Störungen elektrischer Art infolge von Hochspannungsarbeiten in anderen Räumen des Instituts festgestellt. Bei Nacht fielen solche Störungen fast ganz fort. Wenn trotzdem noch gelegentlich Unregelmäßigkeiten vorkamen, so waren diese fast immer auf Feuchtigkeitsniederschläge an den Isolatoren zurückzuführen. Die in

[1]) H. Geiger u. Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935. — [2]) G. Holzwarth, Tübinger Dissertation 1934. — [3]) L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **39**, 403, 1932.

dem folgenden angegebenen Koinzidenzzahlen je Stunde sind jeweilige Mittelwerte aus mehreren meist tagelangen störungsfreien Meßperioden, so daß also die Meßgenauigkeit der stündlichen Koinzidenzen wohl nur durch den statistischen Fehler begrenzt war. Dieser mittlere statistische Fehler f wurde nach der Formel: $f = \pm \sqrt{a}/b$, wobei a die Gesamtzahl der gemessenen Koinzidenzen, b die Meßzeit in Stunden bedeutet, berechnet. Insoweit Differenzbildung der *mit* und *ohne* Streuschicht gefundenen Koinzidenzzahlen nötig war, wurde der gesamte Fehler F zu $\pm \sqrt{f_1^2 + f_2^2}$ angesetzt, wobei f_1 und f_2 die Fehler der Einzelmessungen bedeuten.

§ 3. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Zählrohranordnung. Ein Vergleich der von den verschiedenen Forschern gefundenen Rossischen Kurven zeigt, daß deren Verlauf von der speziellen Anordnung der Zählrohre nicht merklich beeinflußt wird. Dies ist ein Punkt, der gerade für die folgenden Versuche von besonderer Wichtigkeit ist. Zur Kontrolle wurde daher eine Reihe von Messungen unter möglichst variierter Zählrohrgeometrie durchgeführt. Die Meßanordnungen sind aus Fig. 2 ersichtlich und dort

Fig. 2. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Zählrohranordnung.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
KZ'.	24,5±1,2	25,6±1,0	39,0±1,4	44,0±1,4	40,1±1,4	40,7±1,4	74,5±1,6	54,8±1,6
NZ.	8,3±0,8	9,1±0,9	18,9±1,3	18,7±1,1	11,2±0,8	10,3±0,8	23,5±1,4	23,2±1,2
KZ.	16,2±1,4	16,5±1,3	20,1±1,9	25,3±1,8	28,9±1,6	30,4±1,6	51.0±2,1	31,6±2,0

mit 1 bis 8 bezeichnet. Die über den Zählrohren befindliche Streuschicht bestand in allen Fällen aus Blei von 1,6 cm Dicke. Die beobachteten Koinzidenzzahlen je Stunde sind mit KZ'. bezeichnet und unter den zugehörigen Zählrohranordnungen angegeben. Mit NZ. ist der jeweilige Nulleffekt bezeichnet. Dieser wurde in der Weise festgestellt, daß die Streuschicht über den Zählrohren entfernt wurde. Er konnte durch Abschirmung eines der unteren Zählrohre mittels eines 2 cm dicken und 3 cm breiten Bleistückes nicht weiter herabgedrückt werden. Daraus ersieht man, daß der Nulleffekt durch die Anwesenheit der Streuschicht nicht merklich beeinflußt wurde.

Die Differenzen zwischen den *mit* Streuschicht (KZ'.) und *ohne* Streuschicht (NZ.) gefundenen Koinzidenzzahlen sind in der Schlußzeile mit KZ.

angegeben. Man sieht zunächst, daß die Anordnungen 1 und 2 dieselben Koinzidenzzahlen ergeben, obwohl im Falle 2 der Winkel zwischen den die Koinzidenzen auslösenden Strahlen wesentlich größer sein muß. Andererseits aber wird man aus einem Vergleich der Koinzidenzzahlen bei 1 und 3 auf eine, wenn auch nicht sehr starke Winkelabhängigkeit schließen müssen. Die Anordnungen 5 und 6 unterscheiden sich von 1 und 2 nur dadurch, daß die unteren Zählrohre von einem Abstand von 20 cm auf einen solchen von 10 cm an die oberen Rohre herangebracht wurden. Es muß wiederum festgestellt werden, daß diese beiden Anordnungen 5 und 6 praktisch dieselben Koinzidenzzahlen ergeben und diese sich gegenüber denjenigen von 1 und 2 nahezu verdoppelt haben.

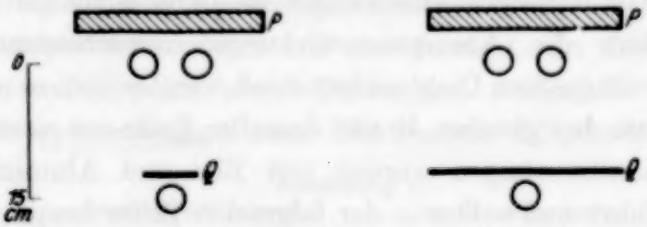
Schließlich sind in 7 und 8 noch zwei weitere Anordnungen angegeben, bei denen die Zählrohre bis auf einen Abstand von je 3 cm einander genähert sind und horizontal nebeneinander liegen. Bei diesen Anordnungen sind im Gegensatz zu den vorausgehenden drei Strahlen nötig, um eine Koinzidenz hervorzurufen. Auffallend ist der hohe Wert der Koinzidenzzahl bei 7. Allerdings ist in diesem Fall auch der Nulleffekt beträchtlich angewachsen, was daher rührt, daß nunmehr horizontal einfallende Einzelstrahlen alle drei Zählrohre gleichzeitig durchsetzen können.

Bei Beurteilung der Fig. 2 und der dazugehörigen Zahlenwerte darf nicht außer acht gelassen werden, daß alle Messungen sich auf die bestimmte Streuschicht von 1,6 cm Pb beziehen. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß auch da, wo sich hier gleiche Koinzidenzzahlen ergeben haben, eine Aufnahme der Sättigungskurve Unterschiede zutage bringen würde. Jedoch zeigen die hier angeführten Versuche, daß die Koinzidenzzahlen von der Winkelgeometrie der Meßanordnungen wenig beeinflußt werden. Dies deutet darauf hin, daß das Strahlengemisch, welches die Zählrohre zum Ansprechen bringt, diffusen Charakter trägt.

§ 4. Einfluß der Breite des Absorbers. Schon bei den ersten Absorptionsmessungen mit einer Zählrohranordnung wie Fig. 3 zeigte sich ein beträchtlicher Unterschied in der Absorptionswirkung von Bleiabsorbern derselben Dicke, aber verschiedener Breite. Dies wird durch die in Fig. 3 eingetragenen Zahlenwerte deutlich. Danach absorbiert das schmale Blei 17%, das breite Blei nur 3,1% der ohne Absorber festgestellten Intensität. Es ist zunächst überraschend, daß dem schmalen Absorber eine so viel größere Absorptionswirkung zukommt als dem breiten. Der Unterschied ist jedoch nur scheinbar und rührt daher, daß bei Verwendung von breitem Blei Strahlen dem unteren Zählrohr zugestreut werden, welche bei schmalem Absorber nicht in Er-

scheinung treten. Diese Vermutung wird in Ziffer 7 eingehend diskutiert und durch weitere Messungen belegt.

Fig. 3. Einfluß der Breite des Absorbers.

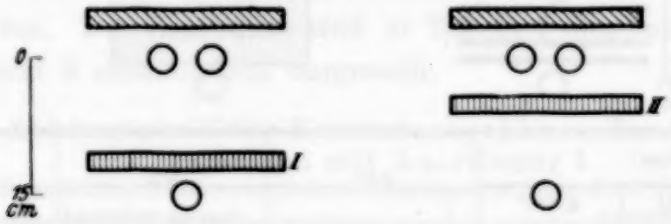


Absorber schmal (0,4 × 5 × 30 cm³) Pb			Absorber breit (0,4 × 20 × 30 cm³) Pb		
KZ'.	NZ.	KZ.	KZ'.	NZ.	KZ.
54,5 ± 1,4	19,9 ± 1,4	34,6 ± 2,0	59,8 ± 1,4	19,2 ± 1,4	40,6 ± 2,0

Ohne Absorber KZ. = 41,9 ± 1,6

§ 5. Einfluß der Lage des Absorbers. Im Anschluß an die vorhergehende Ziffer soll nunmehr gezeigt werden, daß nicht nur die Breite des Absorbers, sondern auch seine Lage gegenüber dem unteren Zählrohr die Koinzidenzzahl merklich beeinflußt. Fig. 4 zeigt zwei Meßanordnungen dieser Art. Bringt man den Absorber aus der Lage I in die höhere Lage II,

Fig. 4. Einfluß der Lage des Absorbers.



Lage I Absorber (2 × 20 × 30 cm³) Pb			*Lage II* Absorber (2 × 20 × 30 cm³) Pb		
KZ'.	NZ.	KZ	KZ'.	NZ.	KZ.
40,3 ± 1,4	15,5 ± 1,1	24,8 ± 1,8	49,3 ± 1,6	17,0 ± 0,9	32,3 ± 1,8

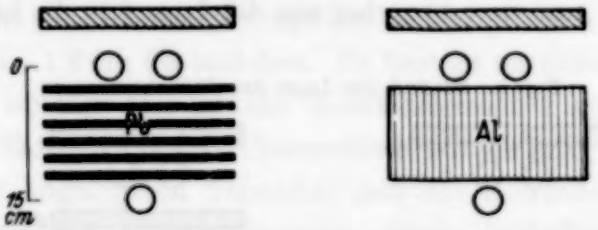
Ohne Absorber KZ. = 41,3 ± 1,8

so steigt die Koinzidenzzahl von 24,8 auf 32,3 an. Diese beträchtliche Zunahme läßt sich wieder wie oben verstehen, wenn man annimmt, daß der Absorber in Stellung II dem unteren Zählrohr Strahlen zustreuen kann, die sonst nicht in dieses gelangt wären.

Führt man also Absorptionsmessungen in der Weise aus, daß man dicht über dem unteren Zählrohr Absorber von wachsender Dicke einschaltet, so werden sich die höher gelegenen Schichten wegen des eben beschriebenen Effektes immer weniger an der Absorption beteiligen. Dies wird man gegebenenfalls bei Absorptionsmessungen zu berücksichtigen haben. Will man insbesondere die Absorptionswirkungen verschiedener Absorber, speziell solcher von großem Dichteunterschied, vergleichen, so muß gefordert werden, daß diese bei gleicher Breite dasselbe Volumen einnehmen. Derartige Absorptionsmessungen wurden mit Blei und Aluminium als Absorber durchgeführt und sollen in der folgenden Ziffer besprochen werden.

§ 6. Vergleich der Absorptionswirkungen massenäquivalenter Schichten der Metalle Aluminium und Blei. Um die Absorptionswirkungen von Aluminium und Blei miteinander zu vergleichen, wurde die in der vorangehenden Ziffer geforderte Vorsichtsmaßregel in folgender Weise berücksichtigt. Sollten etwa 10 cm Aluminium mit dem Massenäquivalent 2,4 cm Blei verglichen werden, so wurde das Blei in sechs Schichten zu je 0,4 cm Dicke aufgeteilt und diese in gleichmäßigen Abständen von je 1,5 cm angeordnet, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist. Die zu Fig. 5 gehörige Tabelle läßt erkennen,

Fig. 5. Vergleich der Absorptionswirkungen massenäquivalenter Schichten der Metalle Al und Pb.



Absorber			KZ'.	NZ.	KZ.
cm Pb	cm Al	g/cm²			
0,5	—	5,6	53,6 ± 1,8	20,1 ± 1,1	33,5 ± 2,1
—	2,1	5,6	52,5 ± 1,7	19,7 ± 1,1	32,8 ± 2,0
1,2	—	13,6	41,6 ± 1,4	17,2 ± 1,0	24,4 ± 1,7
—	5,0	13,6	41,4 ± 1,4	18,4 ± 0,9	23,0 ± 1,6
2,4	—	27,0	40,4 ± 1,5	18,3 ± 1,0	22,1 ± 1,8
—	10,0	27,0	37,9 ± 1,5	16,6 ± 1,1	21,3 ± 1,8
Ohne Absorber			62,0 ± 1,4	20,3 ± 0,9	41,7 ± 1,7

daß massenäquivalenten Schichten dieselbe Absorptionswirkung zukommt. Auf Grund von Vergleichsmessungen von Eisen und Blei gelangte auch Rossi[1]) zu demselben Schluß.

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

Wenn die Koinzidenzen, wie Geiger und Fünfer[1]) annehmen, durch energiereiche Elektronen ausgelöst werden, so steht dieser Befund in einem gewissen Gegensatz zu der Theorie von Bethe und Heitler[2]), wonach zu erwarten wäre, daß Aluminium für energiereiche Elektronen merklich durchlässiger ist als eine massenäquivalente Bleischicht.

§ 7. Absorptionsmessungen mit Anordnung I. In dieser und der folgenden Ziffer sollen verschiedene Messungen, welche die Aufnahme vollständiger Absorptionskurven zum Ziel hatten, mitgeteilt und diskutiert

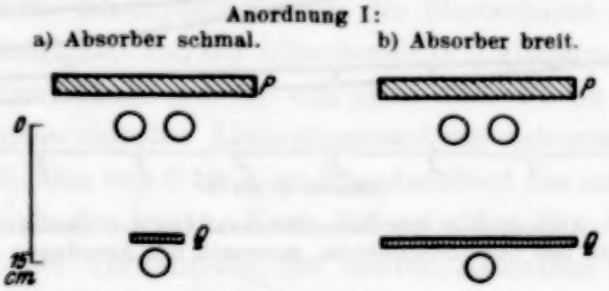


Fig. 6. Anordnung I zur Messung der Absorption der Sekundärstrahlung.

werden. Zwei verschiedene Versuchsanordnungen, die mit I und II bezeichnet sein sollen, wurden gewählt; bei Anordnung I stand das Zählrohrdreieck auf der Spitze (Fig. 6), bei Anordnung II dagegen auf der Basislinie (Fig. 10).

Die Messungen mit Anordnung I, die in dieser Ziffer beschrieben werden, wurden mit schmalem und breitem Absorber Q durchgeführt, wobei über den Zählrohren die maximale Streuschicht von 1,6 cm Pb angebracht war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 eingetragen und in den Fig. 7, 8 und 9 schaubildlich dargestellt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Absorberdicke, gemessen mit Anordnung I.

Absorberdicke	Absorber *schmal*			Absorber *breit*		
	mit Streuer	*ohne* Streuer		*mit* Streuer	*ohne* Streuer	
cm Pb	KZ. + NZ.	NZ.	KZ.	KZ. + NZ.	NZ.	KZ.
0	62,3 ± 1,4	20,4 ± 0,8	41,9 ± 1,6	62,3 ± 1,4	20,4 ± 0,8	41,9 ± 1,6
0,4	54,5 ± 1,4	19,9 ± 1,4	34,6 ± 2,0	59,8 ± 1,4	19,2 ± 1,4	40,6 ± 2,0
0,8	50,3 ± 1,3	19,3 ± 1,2	31,0 ± 1,8	53,5 ± 1,5	18,1 ± 1,1	35,4 ± 1,8
1,2	44,8 ± 1,2	19,1 ± 1,2	25,7 ± 1,7	46,2 ± 1,2	16,9 ± 1,3	29,3 ± 1,9
2,0	42,5 ± 1,3	17,7 ± 1,0	24,8 ± 1,6	40,6 ± 1,4	15,3 ± 0,9	25,3 ± 1,7
3,0	36,2 ± 1,3	16,6 ± 1,3	19,6 ± 1,8	33,4 ± 1,3	14,1 ± 1,2	19,3 ± 1,8
7,0	26,9 ± 1,0	15,4 ± 0,7	11,5 ± 1,2	19,7 ± 1,0	9,0 ± 0,6	10,7 ± 1,2

[1]) H. Geiger u. Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935. — [2]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934.

Wir betrachten zunächst die beiden in Fig. 7 eingetragenen Kurven A und B, welche sich auf schmalen bzw. breiten Absorber beziehen. Diese beiden Kurven durchkreuzen sich bei einer Absorberschicht Q von etwa

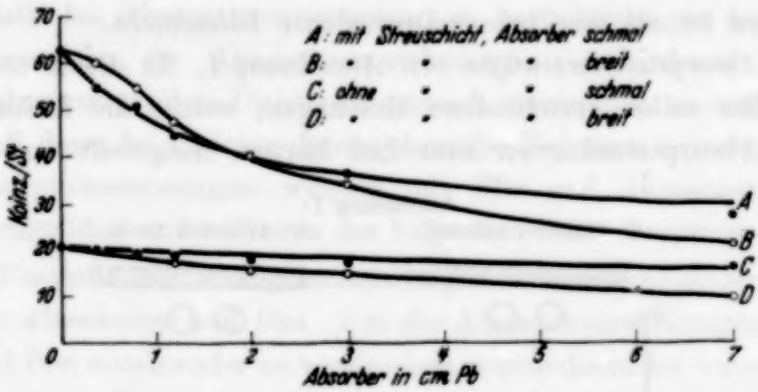


Fig. 7. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Absorberdicke, mit und ohne Streuschicht, gemessen mit Anordnung I.

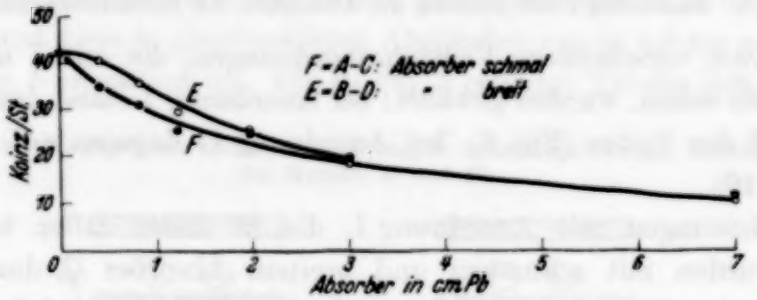


Fig. 8. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Absorberdicke, gemessen mit Anordnung I.

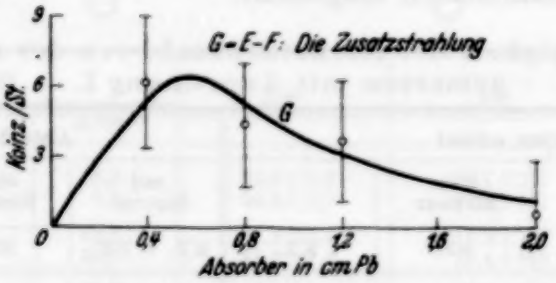


Fig. 9. Die Zusatzstrahlung bei Verwendung von breitem Absorber in Abhängigkeit von der Absorberdicke, gemessen mit Anordnung I.

1,6 cm Pb. Die Messungen des Nulleffektes (Kurve C und D) zeigen aber, daß dieser Durchkreuzung keine grundsätzliche Bedeutung zukommt. Denn nach Abzug des jeweiligen Nulleffektes erhält man, wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, zwei Kurven E und F, die zwar anfänglich getrennt verlaufen, sich aber mit wachsender Absorberschicht Q einander immer mehr nähern.

Der verschiedene Gang des Nulleffektes bei schmalem und breitem Blei Q rührt wohl daher, daß die Koinzidenzen beim Nulleffekt zum Teil von schräg einfallenden Strahlen herrühren, für welche der breite Absorber eine stärkere Absorptionswirkung als derselbe schmale ausübt. So läßt sich verstehen, daß der Nulleffekt für eine Absorberdicke von 7 cm bei dem breiten Absorber von 20,4 KZ./St. auf 9,0 KZ./St., bei dem schmalen von 20,4 KZ./St. auf nur 15,4 KZ./St. zurückgeht.

Kehren wir nunmehr zu den Kurven E und F zurück, welche die für den Nulleffekt korrigierte Absorption der aus der Streuschicht P austretenden Strahlung in Abhängigkeit von der Absorberdicke Q wiedergeben, so erkennt man, daß von einer Absorberdicke von etwa 3 cm Pb an dem schmalen und breiten Absorber dieselbe Absorptionswirkung zukommt. In dem anfänglichen Bereich, also von 0 bis 3 cm Pb, absorbiert der schmale Absorber scheinbar stärker als der breite. Nach Ziffer 4 rührt dies daher, daß dem unteren Zählrohr bei Verwendung des breiten Absorbers Q Strahlen zugestreut werden, welche bei schmalem Absorber Q nicht in Erscheinung treten. Diese Strahlung wird im folgenden mit Zusatzstrahlung bezeichnet und dürfte mit der von Geiger und Fünfer[1]) mit D benannten Strahlung identisch sein. Bildet man die Differenz der beiden Kurven E und F der Fig. 8, so erhält man eine neue Kurve G, welche diese Zusatzstrahlung erstmalig in reiner Form veranschaulicht. Die Kurve G ist in Fig. 9 in vergrößertem Maßstabe eingezeichnet. Die mittleren Meßfehler der einzelnen Punkte sind durch vertikale Striche ersichtlich gemacht. Sie sind relativ sehr groß, da sie als Differenz zweier sich wenig voneinander unterscheidenden Zahlen gewonnen wurden. Trotz der erheblichen Meßfehler kann der allgemeine Charakter der Kurve als gesichert gelten.

§ 8. Absorptionsmessungen mit Anordnung II. Die in dieser Ziffer beschriebenen Absorptionsmessungen wurden mit der Anordnung II, wie sie

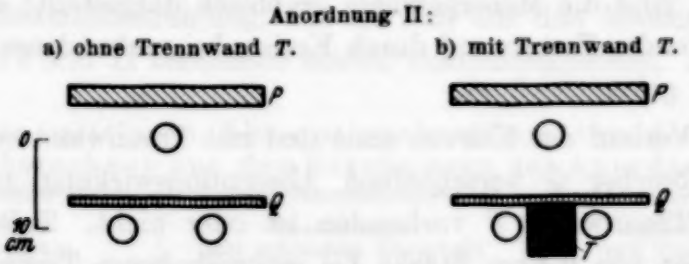


Fig. 10. Anordnung II zur Messung der Absorption der Sekundärstrahlung.

Fig. 10 zeigt, durchgeführt, wobei teilweise ein 5 cm starker Bleiklotz T als Trennwand zwischen die beiden unteren Zählrohre eingeschoben war

[1]) H. Geiger u. Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935.

(Fall b) bzw. fehlte (Fall a). Der Bleiabsorber Q wurde in beiden Fällen unmittelbar über das untere Zählrohrpaar gebracht. Die jeweiligen Koinzidenzzahlen sind in der Tabelle 2 eingetragen, dabei ist der zugehörige Nulleffekt bereits in Abzug gebracht worden. Dieser nahm im Falle a nur wenig mit wachsender Absorberdicke zu (bei Absorber $Q = 1{,}8$ cm Pb um 2 KZ./St.), im Fall b betrug er stets 10 KZ./St.

Ehe ein Vergleich der beiden Meßreihen a und b vorgenommen wird, ist es nötig, sich davon zu überzeugen, daß das Einschieben der Trennwand T die Intensität der aus der oberen Streuschicht P austretenden Strahlung nicht verringert. In der Tat ist, wie die Tabelle 2 lehrt, bei der Absorberdicke $Q = 0$ cm Pb mit und ohne Trennwand T die Koinzidenzzahl dieselbe, nämlich 32,5. Die exakte Übereinstimmung der beiden Koinzidenzzahlen, welche durch jeweilige Differenzbildung der mit und ohne Streuschicht festgestellten Koinzidenzen gewonnen wurden, ist natürlich rein zufällig. In einem Fall ist die Zahl aus 42,6 weniger 10,1, im anderen Fall aus 42,3 weniger 9,8 entstanden. Es waren also für beide Fälle a und b dieselben Anfangsbedingungen vorhanden.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Absorberdicke, gemessen mit Anordnung II.

Absorber (cm Pb)	*Ohne* Trennwand T KZ./St. abzüglich NZ.	*Mit* Trennwand T KZ./St. abzüglich NZ.
0	$32{,}5 \pm 1{,}7$	$32{,}5 \pm 1{,}7$
0,2	—	$17{,}6 \pm 1{,}7$
0,4	$22{,}5 \pm 1{,}5$	$10{,}4 \pm 1{,}6$
0,8	$19{,}8 \pm 1{,}7$	$7{,}4 \pm 1{,}9$
1,2	—	$5{,}3 \pm 1{,}8$
1,8	$15{,}1 \pm 1{,}8$	$3{,}0 \pm 1{,}5$

In Fig. 11 sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt; dabei ist die Kurve bei fehlender Trennwand durch Kreise, bei vorhandener Trennwand durch Punkte gekennzeichnet.

Aus dem Verlauf der Kurven ohne und mit Trennwand erkennen wir, daß einem Absorber Q verschiedene Absorptionswirkung zukommt, je nachdem die Trennwand T vorhanden ist oder nicht. Z. B. absorbiert ein Bleiabsorber von 0,4 cm Stärke bei eingeschobener Trennwand 68%, bei herausgenommener Trennwand nur mehr 31% der ohne Absorber festgestellten Intensität. Es kann dieser Unterschied in der Absorptionswirkung ein und desselben Absorbers Q wohl nur dadurch zustande gekommen sein, daß eine in dem Absorber Q erregte Strahlung die Absorptionsmessungen

verschleiert. Ist nämlich die Trennwand T vorhanden, so wird die erregte Strahlung absorbiert, fehlt die Trennwand T, so kann sie zusätzliche Koinzidenzen auslösen, und somit die Absorptionswirkung von Q, wenn auch nur scheinbar, beträchtlich herabsetzen. Bildet man die Differenz der ohne und mit Trennwand gefundenen Kurven, so erhält man die in der Fig. 11 mit

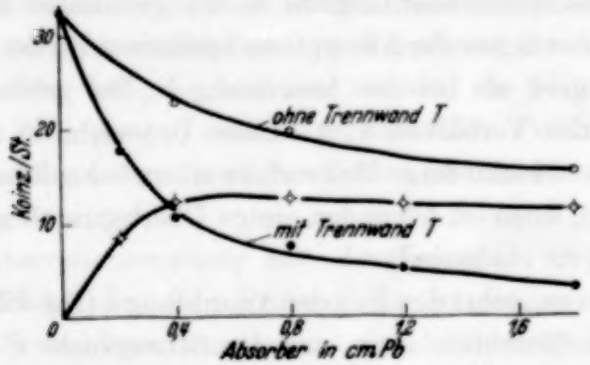


Fig. 11. Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Absorberdicke, gemessen mit Anordnung II.

Kreuzen gekennzeichnete Kurve. Sie stellt die aus dem Absorber ausgelöste Zusatzstrahlung in Abhängigkeit von der Absorberdicke dar. In Übereinstimmung mit der Kurve G der Fig. 9 liegt auch hier das Maximum bei einer Absorberdicke Q von rund 0,6 cm Pb, was als ein Beweis dafür angesehen werden kann, daß es sich bei beiden Versuchsgruppen mit Anordnung I bzw. II um dieselbe Strahlung handelt. Wahrscheinlich ist auf dieselbe Strahlung auch die von Fünfer[1]) gefundene „Rückdiffusion" zurückzuführen, welche dann auftritt, wenn unmittelbar unter die drei Zählrohre der Anordnung II (Trennwand T fehlt) eine Bleischicht von etwa 1 cm Dicke gebracht wird.

§ 9. Zusammenstellung und Vergleich der Meßergebnisse der Anordnungen I und II. In der Tabelle 3 sind die mittleren Absorptionskoeffizienten der Sekundärstrahlung, wie sie sich aus den Messungen mit den Anordnungen I und II berechnen lassen, zusammengestellt. Dabei wurden

Tabelle 3. Die mittleren Absorptionskoeffizienten der Sekundärstrahlung, berechnet aus den Ergebnissen der Anordnung I und II.

Meßbereich (Absorberdicke)	Anordnung I (mit schmalem Absorber)	Anordnung II (mit Trennwand T)
0 bis 0,4 cm Pb	$m_1 = 0{,}5\ \text{cm}^{-1}\ \text{Pb}$	$m_2 = 2{,}8\ \text{cm}^{-1}\ \text{Pb}$
0,4 bis 1,2 cm Pb	$m_1 = 0{,}4\ \text{cm}^{-1}\ \text{Pb}$	$m_2 = 0{,}8\ \text{cm}^{-1}\ \text{Pb}$
2 bis 7 cm Pb	$m_1 = 0{,}2\ \text{cm}^{-1}\ \text{Pb}$	—

[1]) Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933.

für die Anordnung I die Absorptionsmessung mit schmalem Absorber, für die Anordnung II die Messung mit eingeschalteter Trennwand T verwendet. Beide Anordnungen stellen die denkbar günstigsten Versuchsbedingungen zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Sekundärstrahlung dar. Trotzdem ergaben sich, wie die Zahlen der Tabelle 3 zeigen, sehr verschiedene Werte für den Absorptionskoeffizienten m der genannten Strahlung. So ist für kleine Absorberdicken der Absorptionskoeffizient bei der Anordnung II etwa sechsmal so groß als bei der Anordnung I. Bei größeren Absorberdicken ist jedoch das Verhältnis 1:2. Diese Unterschiede sind zum Teil jedenfalls auf das verschiedene Meßverfahren zurückzuführen. Um dies deutlich zu machen, seien im folgenden einige Überlegungen wiedergegeben, die ich Prof. Geiger verdanke[1]).

Wir betrachten zunächst den Fall der Anordnung I (Fig. 12). Bedeutet m den Absorptionskoeffizienten einer aus der Streuschicht P austretenden Strahlung, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Strahl hinter dem Absorber Q von d cm Dicke von dem Zählrohr 3 noch gezählt wird, proportional mit e^{-md}. Nun ist aber auch die Aussicht für das Zustandekommen einer Dreifachkoinzidenz proportional dem Produkt der Einzelansprechwahrscheinlichkeiten der beteiligten drei Zählrohre, also ebenfalls proportional e^{-md}, da die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Rohre 1 und 2 sich durch die Anwesenheit des Absorbers Q nicht ändern. Man erhält also bei dieser Anordnung durch Bestimmung der Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Absorberdicke eine Absorptionskurve im gewöhnlichen Sinne.

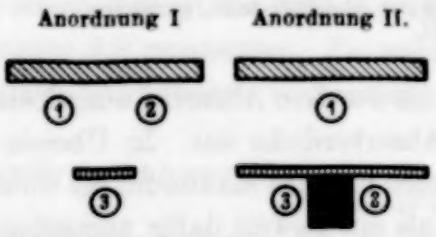


Fig. 12. Zur Methodik der Absorptionsmessung der Sekundärstrahlung.

Gehen wir nunmehr zu der Anordnung II über, so ist die obige Überlegung folgendermaßen abzuändern. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Strahl durch Rohr 3 hindurchgeht, ist wie oben proportional mit e^{-md}. Dieselbe Aussage trifft auch für Rohr 2 zu, während für Rohr 1 die Ansprechwahrscheinlichkeit von der Dicke des Absorbers Q unabhängig ist. Die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen einer Dreifachkoinzidenz ist demnach im Falle der Anordnung II proportional mit e^{-2md}. Man sieht also, daß der Absorptionskoeffizient sich verdoppelt hat und somit die Absorptionskurve jetzt viel steiler verläuft. Selbstverständlich gilt die hier angestellte Betrachtung nur für den einfachen

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur:* In einer inzwischen erschienenen Arbeit von Priebsch (ZS. f. Phys. **95**, 102, 1935) finden sich ähnliche Gedankengänge.

Fall, daß wir es mit homogenen Strahlen zu tun haben, welche nach einem Exponentialgesetz absorbiert werden. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse jedoch wesentlich verwickelter, vor allem dadurch, daß zwei Strahlengruppen verschiedener Härte zu den Koinzidenzen beitragen. Immerhin muß erwartet werden, daß die obigen Überlegungen sich in dem Sinne auswirken, daß mit Anordnung II wesentlich höhere Absorptionskoeffizienten erhalten werden als mit Anordnung I.

Es schien von einigem Interesse zu sein, die obigen Aussagen unter vereinfachten Bedingungen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Zu diesem Zweck wurden die in den Ziffern 10 und 11 näher beschriebenen Versuche ausgeführt.

§ 10. Absorptionsmessung mit Anordnung II bei ein und zwei abgeschirmten Zählrohren. Zur Prüfung der in der vorausgehenden Ziffer gemachten Überlegungen wurden mit der Anordnung II (Fig. 10) die folgenden Versuche ausgeführt. Zunächst wurde die Anordnung genau dahin einjustiert, daß sich mit einem bestimmten Absorber über Rohr 3 die gleiche Koinzidenzzahl ergab wie mit demselben Absorber über Rohr 2. Dann wurde unter Einschaltung der Trennwand T das Zählrohr 2 mit einem Bleiblech überdeckt und die Zahl der Koinzidenzen festgestellt. Diese Koinzidenzzahl wurde mit derjenigen verglichen, welche sich bei Überdeckung der *beiden* Zählrohre 2 und 3 ergab.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse einer mit verschieden dicken Bleiabsorbern Q durchgeführten Meßreihe, bei welcher sich die Registrierungen zur Erzielung einer ausreichenden Genauigkeit über 280 Stunden erstrecken mußten. In Spalte 1 sind die Dicken des Bleiabsorbers in cm Pb, in Spalte 2 und 4 die zugehörigen Koinzidenzzahlen abzüglich des Nulleffektes eingetragen. Dieser betrug fast durchweg 12 Koinzidenzen je Stunde. In den Spalten 3 und 5 bedeuten m_1 und m_2 die Absorptionskoeffizienten, wie sie

Tabelle 4. Vergleich der Koinzidenzzahlen bei ein und zwei abgedeckten Zählrohren der Anordnung IIb.

1	2	3	4	5
Dicke des Bleiabsorbers	Absorber über *einem* Zählrohr		Absorber über *beiden* Zählrohren	
cm Pb	KZ./St. abzüglich NZ.	Absorptionskoeffizient cm^{-1} Pb	KZ./St. abzüglich NZ.	Absorptionskoeffizient cm^{-1} Pb
0	36		36	
0,2	26	$m_1 = 1{,}6$	20	$m_2 = 2{,}9$
0,4	20	$m_1 = 1{,}3$	12	$m_2 = 2{,}5$
0,8	16	$m_1 = 0{,}6$	8	$m_2 = 1{,}0$

sich bei Abdeckung von ein bzw. zwei Zählrohren ergeben (Tabelle 4). Vergleicht man nunmehr die Absorptionskoeffizienten m_1 und m_2 miteinander, so muß festgestellt werden, daß entsprechend den Überlegungen in Ziffer 8 der Absorptionskoeffizient m_2 tatsächlich rund doppelt so groß ist als m_1. Diese Verdopplung tritt sogar deutlicher heraus, als auf Grund der Inhomogenität der Strahlung hätte erwartet werden können.

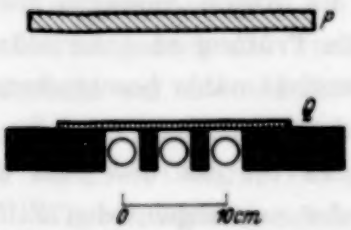


Fig. 13. Anordnung zur Messung der Absorption der Sekundärstrahlung bei drei nebeneinander liegenden Zählrohren.

§ 11. Vergleich der Koinzidenzzahlen bei ein, zwei und drei abgeschirmten Zählrohren. Eine Fortsetzung der in Ziffer 9 gemachten Betrachtungen zeigt, daß sich der Absorptionskoeffizient verdreifachen sollte, wenn man statt eines Zählrohres alle drei Zählrohre abdeckt. Um diese Folgerung nachzuprüfen, wurde mit der Anordnung, wie sie Fig. 13 zeigt, eine weitere Meßreihe vorgenommen.

Bei dieser Anordnung liegen die drei Zählrohre horizontal nebeneinander und sind zur Abschirmung von Streustrahlen aus dem Absorber Q (siehe Ziffer 7 und 8) durch je 1 cm starke Trennwände aus Blei voneinander getrennt und seitlich zur Herabsetzung des Nulleffektes durch 5 cm starke Bleiklötze abgeschirmt. Die Einschaltung der Trennwände zwischen die Zählrohre war deshalb geboten, weil nur so die Bleischicht Q als reiner Absorber wirkte, und nicht durch Sekundäreffekte zusätzliche Koinzidenzen hervorrief. Es wurde nämlich festgestellt, daß die Zahl der Koinzidenzen, welche bei Abwesenheit der Trennwände T sowie der Streuschicht P und des Absorbers Q 15 KZ./St. betrug (Nulleffekt), auf 57 KZ./St. sich erhöhte, wenn unmittelbar über die drei Zählrohre eine 1 cm starke Bleischicht Q gebracht wurde. Mit Einziehen der Trennwände zwischen die Zählrohre wurde diese Sachlage vollkommen geändert. Der bei fehlendem P und Q gemessene Nulleffekt betrug wiederum 15 KZ./St.; aber nunmehr erhöhte die über den Zählrohren eingeschaltete Bleischicht Q von 1 cm Dicke die Koinzidenzzahl nur auf 18 KZ./St. Diese unbedeutende Zunahme der Koinzidenzzahl gestattete die Bleischicht Q als Absorber für die aus der Streuschicht P austretende Strahlung zu betrachten.

Tabelle 5 enthält die Koinzidenzzahlen, welche sich bei ein, zwei und drei abgeschirmten Zählrohren der Anordnung Fig. 13 ergaben. Den angegebenen Koinzidenzzahlen liegt eine je 25stündige Meßzeit zugrunde. Der Nulleffekt (mittlere Meßdauer 15 Stunden) ist bereits in Abzug gebracht

Tabelle 5. Vergleich der Koinzidenzzahlen bei ein, zwei und drei abgeschirmten Zählrohren (siehe Fig. 13).

1	2	3	4	5	6	7
Dicke des Bleiabsorbers	Absorber über 1 Zählrohr		Absorber über 2 Zählrohren		Absorber über 3 Zählrohren	
cm Pb	KZ./St. abzüglich NZ.	Absorptionskoeffizient cm^{-1} Pb	KZ./St. abzüglich NZ.	Absorptionskoeffizient cm^{-1} Pb	KZ./St. abzüglich NZ.	Absorptionskoeffizient cm^{-1} Pb
0	32	$m_1 = 0{,}6$	32	$m_2 = 0{,}9$	32	$m_3 = 1{,}3$
0,1	29		26		24	
0,3	23		20		19	
0,9	19		14		10	

worden. Er betrug für $Q = 0$ cm Pb 15 KZ./St. und für $Q = 0{,}9$ cm Pb, wenn alle drei Zählrohre überdeckt waren, 17,5 KZ./St.

In der Tabelle 5 sind in den Spalten 3, 5 und 7 die Absorptionskoeffizienten m_1, m_2 und m_3 für den Absorptionsbereich von 0 bis 0,9 cm Pb eingetragen. Sie verhalten sich wie 1 : 1,5 : 2,2. Man sieht also auch hieraus deutlich, daß sich der Absorptionskoeffizient desto mehr vergrößert, je mehr man Zählrohre abdeckt. Auf Grund der in den Ziffern 7 und 8 mitgeteilten Messungen nimmt der Absorptionskoeffizient der Sekundärstrahlung in dem Bereich von 0,5 bis 7 cm Pb von 0,5 auf 0,2 cm^{-1} Pb ab. Diese Absorptionskoeffizienten dürften der sogenannten C-Strahlung zukommen. Für geringere Absorberdicken als 0,5 cm Pb ist der Absorptionskoeffizient wesentlich höher, doch rührt dies wohl von der weichen Zusatzstrahlung (D-Strahlung), wie sie in den Ziffern 7 und 8 nachgewiesen wurde, her.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Zahl der Dreifachkoinzidenzen bei drei Zählrohren, die nicht übereinander liegen, sehr wenig von der speziellen Winkelgeometrie der Anordnung beeinflußt wird. Dies führt zu dem Schluß, daß die Strahlung, welche die Koinzidenzen auslöst, stark diffusen Charakter trägt (Ziffer 3).

2. Durch vergleichende Messung der Absorption in einem schmalen und einem breiten Bleiabsorber konnte nachgewiesen werden, daß in dem Blei von der Sekundärstrahlung eine weiche Strahlung ausgelöst wird. Sie wurde als Zusatzstrahlung bezeichnet und ist sehr wahrscheinlich mit der sogenannten D-Strahlung identisch (Ziffer 4, 7 u. 8). Ein entsprechendes Ergebnis wurde auch dann erzielt, wenn der Bleiabsorber in verschiedenen Höhen über dem unteren Zählrohr angebracht wurde (Ziffer 5).

3. Die Absorption der Sekundärstrahlung erfolgt massenproportional, wenn die geometrischen Ausmaße der Absorber dieselben sind, was durch Aufteilung des spezifisch schwereren Absorbers in einzelnen Schichten erreicht werden kann (Ziffer 6).

4. Es wurden Versuche darüber angestellt, inwieweit der Verlauf der Absorptionskurve der Sekundärstrahlung von der speziellen Zählrohranordnung beeinflußt wird. Insbesondere wurde gezeigt, daß je nach Art der Abdeckung der Zählrohre sehr verschiedene Absorptionskoeffizienten erhalten werden. Für diesen Befund konnte eine befriedigende Erklärung gegeben werden (Ziffer 9, 10 und 11).

5. Der Absorptionskoeffizient der Sekundärstrahlung, welche als *C*-Strahlung bezeichnet wird, wurde in dem Bereich von 0,5 bis 7 cm Pb zu 0,5 bis 0,2 cm^{-1} Pb bestimmt. Für geringere Absorberdicken wurde ein wesentlich höherer Absorptionskoeffizient gefunden, wofür die weiche *D*-Strahlung verantwortlich gemacht wurde (Ziffer 7, 8 und 9).

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1933 bis 1935 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Geiger, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge und seine fördernde Anteilnahme bestens danken. Ferner möchte ich den Herren Dr. H. Fesefeldt und Dr. Erwin Fünfer für mannigfaltige Beratung meinen Dank aussprechen.

Außerdem bin ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zu Dank verpflichtet, die durch Leihgaben die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Tübingen, im Mai 1935.

Über den Zusammenhang zwischen den Gasgesetzen, dem Wienschen Verschiebungsgesetz und dem Strahlungsgesetz des gasförmigen Zustandes.

Von **E. Wertheimer** in Bielefeld.

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Es wird gezeigt, daß sich die Gasgesetze unter einfachen Annahmen auf das Wiensche Verschiebungsgesetz zurückführen lassen, und es wird dieses Gesetz mit dem Strahlungsgesetz des gasförmigen Zustandes in Verbindung gebracht.

Die van der Waalssche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{RT}{M} \tag{1}$$

setzt sich bekanntlich aus zwei Teilen zusammen, einem rein kinetischen Teile

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{2}{3} L \tag{1a}$$

und einem Postulat

$$L = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{M} \cdot \tag{2}$$

Der erste Teil läßt sich in einfacher Weise aus den Gesetzen der Mechanik ableiten. Der zweite Teil wurde nicht bewiesen, sondern von van der Waals als ein strenges Naturgesetz betrachtet, das nicht nur für den gasförmigen Zustand, sondern auch für den flüssigen und festen Zustand Gültigkeit haben sollte.

Für großes spezifisches Volumen (v) erhält man aus den Gleichungen (1) und (1a) die Gasgesetze zurück, nämlich die Gasgleichung

$$pv = \frac{RT}{M} \tag{3}$$

und die kinetische Gleichung

$$pv = \tfrac{2}{3} L, \tag{3a}$$

woraus sich dann wiederum die Gleichung (2)

$$L = \frac{3}{2}\frac{RT}{M}$$

ergibt. Aber selbst für diesen einfachen Fall liegt für die Gleichung (2) kein strenger theoretischer Beweis vor[1]). Da die Anschauung der klassischen Gastheorie, es handle sich dabei um ein Naturgesetz, nicht mehr aufrechterhalten werden kann, läßt sich über die Gleichung (2) und über die Gasgleichung (3) nur sagen, daß es Erfahrungsgleichungen sind, die mit außerordentlicher Annäherung durch die Tatsachen bestätigt werden.

Zweck dieser Arbeit ist, eine Erklärung für die Gültigkeit der beiden Gleichungen zu geben und sie aus einem strengen Gesetz der Physik abzuleiten.

Wir stellen zunächst die folgende Überlegung an. Die Gleichung (2) behauptet, daß eine einfache Zustandsgröße (L) linear von der Temperatur abhängig sei. Ein *strenges* Gesetz *dieser Art* gibt es nur einmal in der Physik, und zwar handelt es sich dabei um das Wiensche Verschiebungsgesetz für die schwarze Strahlung:

$$\nu_m = \text{const}\ T. \tag{4}$$

Die Gleichung sagt aus, daß sich die Schwingungszahl (ν), auf welche das Maximum (Index m) der Intensität der schwarzen Strahlung fällt, linear mit der Temperatur ändert. Ein Zusammenhang zwischen der Gleichung (2) und der Gleichung (4) ist allerdings gar nicht zu erwarten. Trotzdem geben die Differentialgleichungen

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}\nu_m} = \frac{L}{\nu_m} \tag{5}$$

und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \nu_m}\right)_v = \frac{p}{\nu_m}, \tag{6}$$

welche man durch Verbindung der Gleichungen (2) und (3) mit der Gleichung (4) erhalten kann, einen leicht erkennbaren Sinn. Wir wollen sie als Ausgangspunkte für die weiteren Betrachtungen nehmen und uns mit der Frage, ob und in welcher Weise sie aus den Gleichungen (2), (3) und (4) entstehen, erst später beschäftigen.

---

[1]) Auf die von Planck in seiner Strahlungstheorie gegebene Ableitung wird am Schluß dieser Arbeit eingegangen.

Wir gehen zur Vereinfachung von den Integral- bzw. Mittelwerten (p, L und ν_m) zu den für einen Elementarprozeß geltenden Größen (Δp, ΔL und ν) über und schreiben

$$\frac{\mathrm{d}\,\Delta L}{\mathrm{d}\,\nu} = \frac{\Delta L}{\nu} \tag{5a}$$

und

$$\frac{\mathrm{d}\,\Delta p}{\mathrm{d}\,\nu} = \frac{\Delta p}{\nu}. \tag{6a}$$

Die Gleichungen sagen das Folgende aus: Fliegt eine Molekel mit der Energie (ΔL) gegen eine feste Wand des Gefäßes, in dem sich das Gas befindet, so erzeugt sie hierbei nicht nur den Druck (Δp), sondern es entsteht dabei auch eine Emission von Strahlungsenergie, wobei die Schwingungszahl (ν) dieser Strahlungsenergie ebenso wie der Druck proportional der Bewegungsenergie ansteigt.

Das Resultat, zu dem man hier gelangt, ist sicherlich insofern richtig, als mit dem Stoß einer Molekel ein Strahlungsprozeß verknüpft ist[1]).

Man hat bereits in der klassischen Gastheorie die Molekeln als elastische Körper angesehen, die bei einem elastischen Stoß gegen eine feste Wand oder gegen eine andere Molekel eine (reversible) Deformation erleiden, wie sie z. B. von Boltzmann[2]) für Wasserdampfmolekeln quantitativ berechnet ist. Wenn man entsprechend den Bohrschen Anschauungen eine Molekel als einen Mikrokosmos, gebildet aus positiv und negativ geladenen Partikeln, betrachtet, so erfolgt bei einer Deformation eine Verschiebung dieser Partikeln gegeneinander. Das kann nicht ohne einen Strahlungsprozeß vor sich gehen.

Aber auch quantitativ scheint das Gesetz der Gleichungen (5a) und (6a) durch die Erfahrung gestützt zu sein, wenn man beachtet, daß es sich um Strahlung infolge eines Bremsvorganges handelt. Denn die Gleichung (5a) spricht gerade dasjenige Gesetz aus, welches für die Bremsung von Kathodenstrahlen gefunden ist. Die Schwingungszahl des Röntgenstrahles oder, was dasselbe ist, der reziproke Wert der Bremszeit des Kathodenstrahls, ist dem Quadrat der Geschwindigkeit des Kathodenstrahls proportional. Es scheint demnach, daß die bei der Bremsung der Molekeln auftretende Strahlung eine intermolekular entstehende Impulsstrahlung ist und zu sehr weichen Röntgenstrahlen in Parallele gestellt werden kann. Hiermit dürfte den Gleichungen (5a) und (6a) ein annehmbarer Sinn beigelegt sein.

---

[1]) Vgl. W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 63. Halle 1918. — [2]) Vgl. O. E. Meyer, Gastheorie, II. Aufl., S. 348.

Betrachten wir die Vorgänge nunmehr vom Standpunkt der Maxwellschen Theorie! Denkt man sich zunächst ein völlig evakuiertes Gefäß, so gelten in ihm die Vakuumgleichungen. Ist das Gefäß von schwarzen Wänden umgeben[1]), so ist die räumliche Strahlungsenergie nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz

$$u_0 = a T^4. \tag{7}$$

Geht man dann von dem vorstehenden nur gedachten Zustand zu einem experimentell herstellbaren Zustand über, bei dem sich in dem Gefäß ein reales Gas befindet, so gelten nach der Maxwellschen Theorie nicht mehr die Vakuum-, sondern die allgemeinen Gleichungen, welche in der Lorentzschen Form

$$\text{rot}\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} + \frac{1}{c}(\varrho\,\mathfrak{v}), \tag{8}$$

$$\text{rot}\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} \tag{8a}$$

lauten. Erfahrungsgemäß ist jetzt die räumliche Strahlungsenergie des *Gasraumes*

$$u > u_0.$$

Wir setzen

$$u = u_0 + u' \tag{9}$$

und verstehen unter u' die Vergrößerung der Strahlung, welche im Gleichgewichtszustand infolge des Zusatzgliedes $1/c\,(\varrho\,\mathfrak{v})$ der Gleichung (8) in dem Gasraume vorhanden ist, *soweit sie durch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzwände und gegen die anderen Molekeln entsteht*[2]). Über dieses Zusatzspektrum (u'), das man analog dem weißen Röntgenspektrum als *weißes* Spektrum des Gases bezeichnen kann, läßt sich das Folgende sagen:

Das Spektrum ist, wie durch den Namen weißes Spektrum schon angedeutet wird, ein kontinuierliches Spektrum, da sich die Bewegungsenergie der Molekeln, die es erzeugt, kontinuierlich ändert. Die Schwingungszahlen gruppieren sich um einen Mittelwert, ebenso wie sich die Bewegungsenergien der einzelnen Molekeln entsprechend dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz um einen Mittelwert gruppieren. Ein Übergang von den die Elementarprozesse darstellenden Gleichungen (5a) und (6a) zu den

[1]) Bei durchsichtigen Wänden, etwa Glaswänden, ist die Strahlung unbestimmt. Es ist kein thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden. Vgl. ZS. f. Phys. **55**, 403 ff., 1929. Die schwarzen Wände sind demnach für unsere Betrachtungen notwendig. — [2]) Für das vorliegende Problem interessiert nur diese Strahlung. Auf die bei mehratomigen Molekeln vorhandene Komplikation braucht nicht näher eingegangen zu werden.

Mittelwertsgleichungen (5) und (6) erscheint ohne weiteres zulässig. Im übrigen muß man noch annehmen, daß das Spektrum (u') im Gegensatz zum schwarzen Spektrum (u_0) vom spezifischen Volumen des Gases stark abhängig ist, weil die Anzahl der in jedem Moment gebremsten Molekeln mit der Dichte des Gases schnell anwächst.

Zusammenfassend kann man sagen: Befindet sich ein Gas in einem von schwarzen Wänden umgebenen Gefäß, so wird der Zusammenhang zwischen dem weißen Spektrum (u'), das nach der Maxwellschen Theorie existieren muß, und den kinetischen Größen (L, p und v) durch die Gleichungen (5) und (6) richtig dargestellt, d. h. also, die in dem Gasraume herrschenden kinetischen Gesetze sind in ihrem Zusammenhang mit den elektromagnetischen Gesetzen bekannt. Unbekannt ist jedoch noch der Zusammenhang zwischen der elektromagnetischen Energie (u') und der Temperatur (T). Für die gesamte Strahlungsenergie (u) kann man vorläufig nur die Gleichung

$$u = u_0 + u' = a T^4 + f(v, T) \tag{9a}$$

ansetzen.

Um etwas Näheres über das weiße Spektrum (u') zu erfahren, kehren wir jetzt zu der Ableitung der Gleichungen (5) und (6) zurück. Wenn man von ihnen zu den Erfahrungsgleichungen (2) und (3) gelangen will, muß man die Gültigkeit des Wienschen Gesetzes (4)

$$v_m = \text{const}\ T$$

annehmen. Nun haben aber die kinetischen Größen (L und p), die in den Gleichungen (5) und (6) erscheinen, nichts mit der schwarzen Strahlung, für die das Gesetz (4) gilt, zu tun. Wohl aber stehen sie mit der weißen Strahlung (u'), die sie erzeugen, in Zusammenhang. Hieraus darf man den Schluß ziehen, daß das Wiensche Gesetz (4) auch für das weiße Spektrum gültig sein muß. Auf diese Weise ist zunächst ein Gesetz über das spektrale Verhalten des weißen Spektrums bei Temperaturveränderungen festgestellt.

Für die Erklärung der Gasgesetze kommt man hiermit zu dem Resultat, daß bei großem spezifischen Volumen drei Näherungsgleichungen (3a), (5) und (6)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial L}\right)_v = \frac{p}{L},$$

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}v_m} = \frac{L}{v_m},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_m}\right)_v = \frac{p}{v_m},$$

sowie ein strenges Gesetz (4)

$$\nu_m = \text{const } T$$

gelten und hieraus die Erfahrungsgleichungen (2) und (3) abzuleiten sind.

Zum Vergleich seien die entsprechenden Anschauungen der Gastheorie wiedergegeben. Der Übergang von der kinetischen Größe (L) zur Temperatur (T) geschieht bei Boltzmann durch die Behauptung, daß „die Temperatur nur eine für alle Gase gleiche Funktion der mittleren lebendigen Kraft eines Moleküls sein kann“[1]). Bei O. E. Meyer findet sich „der zuerst von Clausius ausgesprochene Satz, daß zwei Gase die gleiche Temperatur besitzen, wenn die mittlere Energie der geradlinigen Bewegung der Molekeln in beiden Gasen einander gleich ist“[2]). Bei beiden wird demnach die Gleichung

$$T = \frac{L}{\frac{3}{2} \cdot \frac{R}{M}} \tag{10}$$

als strenges Naturgesetz aufgestellt. Diese Gleichung ist aber, wie Verfasser für atmosphärische Luft zeigen konnte[3]), mit der Erfahrung in Widerspruch[4]). Man kann nur dann zu der Gleichung (10) gelangen, wenn man die Wärme*strahlung* von der Betrachtung ausschließt und sich auf die Wärme*leitung* beschränkt. Indem wir oben die Wärmestrahlung berücksichtigten, kommt die Gleichung (10) als strenges Naturgesetz nicht mehr in Betracht. Es genügt, wenn man statt dessen das bereits bekannte Wiensche Gesetz (4) auf das weiße Spektrum des Gases ausdehnt.

Wenn man nun den Nachweis führen will, daß für das weiße Spektrum tatsächlich das Wiensche Verschiebungsgesetz gültig ist, so sieht man sich einer eigentümlichen Schwierigkeit gegenüber. Ebensowenig, wie man aus dem Stefan-Boltzmannschen Integralgesetz (7)

$$u_0 = a T^4$$

etwas über das spektrale Verhalten der Strahlung entnehmen kann, ist dies bei dem Integralgesetz für die weiße Strahlung der Fall. Glücklicherweise hat jedoch die Gleichung für das weiße Spektrum — wenigstens für kon-

---

[1]) Gastheorie, I. Teil, S. 52. — [2]) Ebenda, II. Aufl., S. 63. — [3]) E. Wertheimer, Meteorol. ZS. **4**, 129, 1931. — [4]) Die Umkehrung der Gleichung (2) ist nicht statthaft. Man kann wohl angenähert L aus T, aber nicht T aus L berechnen.

stantes Volumen — die gleiche analytische Form wie die Gleichung (7); d. h. es ist

$$u' = \text{const}\ T^4 \text{ für } v = \text{const} \tag{11}$$

oder allgemein

$$u' = \varphi(v)\, T^4. \tag{11a}$$

Die Gleichung (9a) nimmt demnach die Form an

$$u = u_0 + u' = a\, T^4 + \varphi(v)\, T^4. \tag{12}$$

Da wohl der Analogieschluß gestattet ist, daß ebenso wie für die Gleichung (7) auch für die Gleichung (11a) das Wiensche Gesetz gelten muß, so wird hierdurch die Zulässigkeit der Ableitung der Gleichungen (2) und (3) aus dem Wienschen Gesetz bestätigt. Hiernach scheint die entwickelte Anschauung durchaus mit der Erfahrung in Einklang zu sein.

Es ist nun noch zu zeigen, daß sich die Gleichung (11a) aus der Erfahrung herleiten läßt.

Zu diesem Zweck machen wir von der Tatsache Gebrauch, daß sich jede gasförmige Substanz, deren spezifisches Volumen größer als das kritische ist, durch Abkühlung bei konstantem Volumen in den Sättigungszustand überführen läßt. Dieser Zustand ist thermodynamisch dadurch ausgezeichnet, daß sämtliche Zustandsgrößen durch eine einzige unabhängige Variable bestimmt sind[1]). Beispielsweise sind bei Wasserdampf dem spezifischen Volumen

$$v = 1674\ \text{cm}^3$$

die Siedetemperatur

$$T_s = 373^0\ \text{K}$$

und der Sättigungsdruck

$$p_s = 760\ \text{mm Hg}$$

zugeordnet. Man darf deshalb in Gleichung (11a) setzen

$$\varphi(v) = f(T_s)$$

und erhält für das weiße Spektrum des Sättigungszustandes zunächst

$$u_s' = f(T_s)\, T_s^4. \tag{13}$$

---

[1]) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, 6. Aufl., § 174.

In gleicher Weise darf man die Größe (u_s') durch eine andere beliebig zu wählende Variable ersetzen. Da der Sättigungsdruck die gleiche Dimension besitzt[1]), setze man

$$u_s' = F(p_s). \tag{13a}$$

Dann geht die Gleichung (13) über in

$$F(p_s) = f(T_s)\, T_s^4. \tag{14}$$

Die Gleichung (14) stellt die Aufgabe, eine Dampfdruckformel aufzusuchen, welche ganz bestimmten Bedingungen genügt.

Die analytische Form dieser Dampfdruckformel ist vom Verfasser bereits in verschiedenen Arbeiten angegeben[2]). Sie lautet

$$p_s + A\, p_s^3 = C \cdot T_s^n \cdot T_s^4 \; (n = 3, 6, 9, 12). \tag{14a}$$

Es ist demnach

$$u_s' = F(p_s) = \frac{1}{q}\,\{p_s + A\, p_s^3\}. \tag{13b}$$

In der Gleichung gelangt zum Ausdruck, daß sich das weiße Spektrum aus zwei Teilen zusammensetzt. Der eine Teil entsteht durch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzfläche, der andere durch die Stöße der Molekeln untereinander im Innern des Gefäßes. Die Größe (q) hat die Dimension einer Zahl und hängt von der Elastizität der betrachteten Substanz ab.

Für die andere Funktion

$$\varphi(v) = f(T_s) = \frac{C}{q} \cdot T_s^n \; (n = 3, 6, 9, 12) \tag{15}$$

ergibt sich das Folgende.

Man hat, wie es die Erfahrung verlangt, zwischen den verschiedenen Dampfgruppen, nämlich

den niedrigsiedenden Dämpfen,
den normalen Dämpfen und
den anomalen Dämpfen

zu unterscheiden. Für die Gruppe der normalen Dämpfe, welche die meisten gebräuchlichen Dämpfe umfaßt, erhält man

$$n = 9,$$

---

[1]) Energie pro Volumeneinheit gleich Druck pro Flächeneinheit. — [2]) E. Wertheimer, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 441, 1919; **21**, 692, 1919; ZS. f. Phys. **45**, 247, 1927.

für die anomalen Dämpfe (H_2O und Alkohole)

$$n = 12,$$

für die niedrigsiedenden Dämpfe scheint sich

$$n = 3 \text{ für } H_2,$$

$$n = 6 \text{ für } N_2 \text{ und } O_2$$

zu ergeben. Indem für den ausführlichen Vergleich zwischen Formel und Erfahrung auf die frühere Arbeit[1]) hingewiesen sei, mögen hier nur für eine einzige normale Substanz die berechneten und beobachteten Werte wiedergegeben werden, nämlich für *Isopentan*, weil die Messungen dieser Substanz von S. Young als ganz besonders zuverlässig gelten. Die Konstanten wurden wie folgt bestimmt:

$$n = 9, \quad A = \frac{1}{2991}, \quad C = \frac{1}{1{,}794 \cdot 10^{29}}.$$

Eine Erklärung für die Abweichungen ist in einer früheren Arbeit gegeben[2]).

Tabelle 1. Isopentan.

T_s	p_s ber.	p_s beob.	T_s	p_s ber	p_s beob.	T_s	p_s ber.	p_s beob.
243	56	58	323	1535	1533	403	9 710	9 707
253	94	100	333	2048	2036	413	11 612	11 620
263	153	164	343	2676	2653	423	13 791	13 804
273	241	258	353	3431	3401	433	16 276	16 285
283	371	391	363	4328	4296	443	19 100	19 094
293	552	573	373	5385	5355	453	22 300	22 262
303	798	815	383	6620	6596	460,8	25 080	25 005
313	1122	1131	393	8052	8040			

Indem man die Gleichung (15) mit der Gleichung (12) verbindet, erhält man schließlich

$$u = u_0 + u' = \left\{a + \text{konst } T_s^n\right\} \cdot T^4 \qquad (n = 3, 6, 9, 12). \tag{16}$$

Dies ist das Strahlungsgesetz des gasförmigen Zustandes. Man kann es als eine Erweiterung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes bezeichnen. Gültigkeit wird beansprucht für

$$T \geqq T_s,$$

[1]) E. Wertheimer, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 692, 1919. — [2]) E. Wertheimer, ZS. f. Phys. **45**, 249, § 7, 1927.

d. h. für ungesättigte und gesättigte Dämpfe und Gase. Ob und inwieweit die Gleichung auch für die labilen übersättigten Dämpfe

$$T < T_s$$

gültig bleibt, möge dahingestellt sein. Ferner gilt die Gleichung (16) nur für

$$v \geqq v_{kr} \qquad (kr = \text{kritisch}),$$

d. h. für Dämpfe und Gase im üblichen Sinne.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Frage eingegangen, ob ein strenger Beweis der Gasgesetze (2) und (3) durch den zweiten Hauptsatz

$$ds = \frac{dE + p\,dv}{T}$$

vorliegt oder überhaupt möglich ist[1]).

Wenn man sich den denkbar einfachsten Fall, den Grenzfall des idealen einatomigen Gases, aussucht, so kann man setzen

$$E = L + \text{const} + vu.$$

Da die Konstante der Quantentheorie bei der Differentiation herausfällt, lautet dann sowohl für diese Theorie als auch für die klassische Theorie der zweite Hauptsatz

$$ds = \frac{dL + d(vu) + p\,dv}{T}.$$

Es fragt sich nun, was für ein Problem man behandeln will.

Will man eine quantitative Berechnung von Energiegrößen (L, pv usw.) oder von universellen Konstanten (R) vornehmen, so kann man mit Planck die unendlich kleine Größe (vu) neben L vernachlässigen und erhält aus

$$ds = \frac{dL + p\,dv}{T}$$

streng die Gasgesetze (2) und (3).

Will man dagegen strenge Gesetze über die Beziehungen der einzelnen Zustandsgrößen zueinander ableiten, so gilt das Folgende:

Teilt man den Gesamtdruck (p) in den kinetischen Druck (p_1) und den Strahlungsdruck (p_2), so läßt sich die Gleichung

$$ds = \frac{dL + d(vu) + p_1\,dv + p_2\,dv}{T}$$

[1]) Vgl. hierzu E. Wertheimer, ZS. f. Phys. **32**, 596, 1925. Im übrigen kommt nur eine Ableitung der Gleichung (2) in Betracht, nicht etwa der Gleichung (10), die mit der Erfahrung nicht verträglich ist.

in zwei Teile

$$\mathrm{d}s_1 = \frac{\mathrm{d}L + p_1\,\mathrm{d}v}{T},$$

$$\mathrm{d}s_2 = \frac{\mathrm{d}(vu) + p_2\,\mathrm{d}v}{T}$$

zerlegen, und es lassen sich die Gasgesetze aus dem ersten Teil ableiten. Die Zerlegung ist zulässig, wenn das kinetische System (1) mit dem elektromagnetischen System (2) nicht in Wechselwirkung steht, die beiden Systeme also ganz unabhängig voneinander sind, weil dann die Entropie des kombinierten Systems gleich der Summe der Entropien der Einzelsysteme ist. Nimmt man dagegen an, daß eine Emission und Absorption von Strahlungsenergie seitens der ponderablen Materie erfolgt, so ist die Zerlegung nicht zulässig, und man kann nicht streng die Gasgesetze erhalten. Offenbar kann man auch nicht zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den kinetischen Größen und der Temperatur gelangen, wenn man gerade diejenige Zustandsgröße (vu), welche den Zusammenhang vermittelt, ausschaltet.

Über den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrische Festigkeit von Steinsalz.

Von **A. Worobjew** in Tomsk.

(Eingegangen am 31. Mai 1935.)

Es wird gezeigt, daß die elektrische Festigkeit von Steinsalz bei Stoßspannung in fast homogenen Feldern von dem Kathodenmaterial abhängt. Je kleiner die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode ist, desto kleiner ist auch die Durchschlagspannung.

In den Arbeiten von Nordheim[1]), Joffé und Frenkel[2]) ist gezeigt, wie man den Eintritt der Elektronen aus einem Metall in einen Halbleiter verstehen kann, wenn man den Potentialberg auf der Berührungsfläche eines Leiters und eines Halbleiters betrachtet. Könnte man ähnliche Betrachtungen auch im Falle eines Kontaktes zwischen Metall und Dielektrikum anwenden und annehmen, daß bei großer Feldstärke die Eintrittswahrscheinlichkeit schnell anwächst, so wäre zu erwarten, daß die aus dem Metall eingetretenen Elektronen in dem Strome, der durch das Dielektrikum vor dem Durchschlage fließt, eine gewisse Rolle spielen. Daraus könnte man erwarten, daß das Kathodenmaterial die elektrische Durchschlagspannung etwas beeinflußt. In dem vorliegenden Artikel werden Versuche beschrieben, die zum Nachweis dieses Effektes ausgeführt worden sind[3]). Als Dielektrikum benutzte ich Steinsalzstücke, in denen, um homogene Felder zu erhalten, Gruben ausgebohrt wurden. Der Boden dieser Gruben wurde sorgfältig in Form einer Halbkugel poliert. In solche „Gruben" wurden die Stoffe, die als Kathoden dienten, eingeführt. Ich benutzte Hg, Pb, Na und eine gesättigte wässerige Lösung von NaCl. Natrium wurde in die Grube entweder einfach eingepreßt (wobei der Überschuß an den Rändern abgeschnitten wurde; innerhalb der Grube konnte man eine glatte Oberfläche erhalten), oder es wurde im Vakuum im flüssigen Zustande in die Grube eingegossen. Bei diesen beiden Behandlungsarten erhielt ich gleiche Ergebnisse.

---

[1]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **75**, 434, 1932. — [2]) J. Frenkel u. A. Joffé, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 60, 1930. — [3]) In den bisherigen Untersuchungen konnte keine solche Abhängigkeit festgestellt werden. Z. B. hat Dittert (Dissertation, Dresden 1930) mit Elektroden aus Cu, Fe und einer Wasserlösung von H_2SO bei Stoßspannung im homogenen Felde keine Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit vom Kathodenmaterial gefunden.

Es wurde eine Stoßspannung mit der Impulsdauer $5 \cdot 10^{-4}$ sec benutzt. In allen Fällen wurde gefunden, daß bei einer Kathode aus Natrium die Durchschlagspannung die niedrigste ist. Mit Kathoden aus Hg und der gesättigten NaCl-Lösung konnte man keinen Unterschied beobachten, aber die in diesen Fällen gemessenen Durchschlagsfestigkeiten waren immer größer als bei der Natriumkathode. Die höchsten Werte der Durchschlagsfestigkeit wurden mit Bleielektroden gefunden. Auch in diesem Falle konnte man einen guten Kontakt zwischen dem Metall und dem Dielektrikum erhalten.

Die Versuche wurden in einem mit Xylol gefüllten Gefäße ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Elektrodenmaterial	Durchschlagspannung	
	Negativ geladene „Grube"	Positiv geladene „Grube"
Na	$1{,}27 \cdot 10^6$ Volt/cm	$1{,}27 \cdot 10^6$ Volt/cm
Gesättigte Wasserlösung von NaCl	$1{,}70 \cdot 10^6$ „	$1{,}29 \cdot 10^6$ „
Pb	$1{,}90 \cdot 10^6$ „	

Die unter analogen Bedingungen ausgeführten Versuche, bei denen röntgenisiertes Steinsalz unter Belichtung benutzt wurde, haben keine Erniedrigung der Durchschlagsfestigkeit gezeigt, welche man der Leitfähigkeitserhöhung zuschreiben könnte.

Tabelle 2 gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 2. Grube negativ geladen.

Elektrode	Durchschlagspannung	
	im Dunkeln	bei Beleuchtung
Na	$1{,}18 \cdot 10^6$ Volt/cm	$1{,}21 \cdot 10^6$ Volt/cm
Gesättigte NaCl-Lösung	$1{,}50 \cdot 10^6$ „	$1{,}41 \cdot 10^6$ „

Im Falle statischer Spannung wurde früher eine bedeutende Herabsetzung der Durchschlagsfestigkeit bei Belichtung beobachtet[1]). Wie schon

[1]) A. Worobjew, ZS. f. Phys. **93**, 269, 1935.

dort bemerkt ist, braucht dieser Unterschied in den Ergebnissen keineswegs als ein Widerspruch angesehen werden.

Zum Schluß halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. Walther und Frau Dipl.-Ingenieur L. Inge für wertvolle Ratschläge und Leitung und für die liebenswürdige Aufnahme in ihrem Laboratorium meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Herrn Prof. P Tartakowsky danke ich auch für die Diskussion der Ergebnisse.

Abteilung für Elektrische Isolation des Elektrophysikal. Instituts zu Leningrad und Laboratorium für Elektronenforschung des Sibir. Phys. Techn. Instituts. Januar 1934—1935.

Berichtigung

zu der Arbeit: Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen[1]).

Von **E. Grossmann** und **E. Hiedemann.**

Auf S. 389 muß die Fig. 4 um 180° gedreht werden.

---

[1]) ZS. f. Phys. **95**, 383, 1935.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Zertrümmerung des Neons durch Neutronen.

Von **Rudolf Jaeckel** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1935.)

Die Umwandlung des Neons durch Neutronen wird mit der Wilson-Kammer untersucht.

Bei der Umwandlung eines Atomkerns durch Einfangen eines Neutrons sind bisher drei verschiedene Arten von Prozessen bekannt,

$$1.\ A_z^m + n_0^1 = A_z^{m+1},$$
$$2.\ A_z^m + n_0^1 = B_{z-1}^m + H_1^1,$$
$$3.\ A_z^m + n_0^1 = C_{z-2}^{m-3} + \alpha_2^4.$$

z = Kernladungszahl, m = Atomgewicht.

Bei *Prozeß 1* entsteht im Zweierstoß das nächsthöhere Isotop des ursprünglichen Elements.

Bei *Prozeß 2* wird ein Proton ausgesandt, und es entsteht ein Atom, das isobar zu dem ursprünglichen Atom ist, und die Kernladungszahl $z - 1$ hat.

Bei *Prozeß 3* wird ein α-Teilchen ausgesandt, und es entsteht ein Atom mit der Kernladungszahl $z - 2$ und dem Atomgewicht $m - 3$.

Dabei können die neuentstandenen Atome A_z^{m+1}, B_{z-1}^m und C_{z-2}^{m-3} entweder stabil oder radioaktiv sein, je nachdem ob das neu entstandene Atom ein natürlich vorkommendes Isotop eines chemischen Elementes ist oder nicht.

Betrachten wir jetzt den Fall des *Neons*. Da das Neon drei stabile Isotope hat, wären also im ganzen neun verschiedene Prozesse zu erwarten. Nun ist aber das Ne_{10}^{21} wegen seiner zu großen Seltenheit (Häufigkeit der Neonisotope Ne_{10}^{20}: 90%, Ne_{10}^{21}: 0,27% und Ne_{10}^{22}: 9,73%) für die Beobachtung von Kernumwandlungen auszuscheiden, so daß folgende sechs Reaktionen bei der Umwandlung von Neon durch Neutronen zu erwarten sind.

$$\text{I.}\quad Ne_{10}^{20} + n_0^1 = O_8^{17} + \alpha_2^4,$$
$$\text{II.}^{1})\quad Ne_{10}^{20} + n_0^1 = F_9^{20*} + H_1^1,$$
$$\text{III.}\quad Ne_{10}^{20} + n_0^1 = Ne_{10}^{21},$$
$$\text{IV.}\quad Ne_{10}^{22} + n_0^1 = O_8^{19*} + \alpha_2^4,$$
$$\text{V.}\quad Ne_{10}^{22} + n_0^1 = F_9^{22*} + H_1^1,$$
$$\text{VI.}\quad Ne_{10}^{22} + n_0^1 = Ne_{10}^{23*}.$$

[1]) Das Zeichen * im Exponenten soll andeuten, daß es sich um ein radioaktives Atom handelt.

Beobachtet sind bisher nur Umwandlungen unter Emission eines α-Teilchens[1]), also Prozesse nach Gleichung I oder IV. Dabei ist, wie später gezeigt werden soll, schwer zu entscheiden, welche der beiden Reaktionen vorliegt.

Betrachten wir weiterhin die übrigen Reaktionen II, III, V und VI, so wird die Vermutung der Reaktion II dadurch gestützt, daß der analoge Prozeß bei allen Elementen, deren Kerne sich von dem des Ne_{10}^{20} nur durch zusätzlichen Einbau von 1, 2 oder 3 α-Teilchen unterscheiden (also beim Mg_{12}^{24}, Si_{14}^{28} und S_{16}^{32}), beobachtet ist[2]).

Der Prozeß III führt zu einem stabilen Isotop ohne Emission eines geladenen Teilchens und muß sich also abgesehen von einer eventuell auftretenden γ-Strahlung der Beobachtung entziehen.

Die Reaktion V ist nicht zu erwarten, da sie zu einem Isotop führen würde, das um drei Masseneinheiten schwerer ist als das schwerste natürlich vorkommende Isotop (F_9^{19}). Ein derartiger Prozeß ist bisher nicht bekannt.

Die Reaktion VI ist zu erwarten, da Ne_{10}^{23*} bekannt ist. Es entsteht aus Na_{11}^{23} bzw. Mg_{12}^{26} in Reaktionen nach Schema 2 und 3[3]).

Für Beobachtungen mit Hilfe der Wilson-Kammer eignen sich nur die Prozesse I, II, IV und V, da die Prozesse III und VI bei dieser Methode nicht von einfachen Rückstoßkernen, die von der elastischen Streuung von Neutronen herrühren, zu unterscheiden sind. Bei Untersuchungen mit der Wilson-Methode kommen also vier Prozesse in Frage, von denen zwei unter Emission eines α-Teilchens und zwei unter Emission eines Protons vor sich gehen.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es nun, durch Beobachtungen von Zertrümmerungen, die im Gasraum einer mit Neon[4]) gefüllten Wilson-Kammer durch Neutronen ausgelöst wurden, zu entscheiden, ob außer der bekannten Umwandlung unter Emission eines α-Teilchens auch Umwandlungen unter Emission eines Protons vorkommen. Weiterhin sollte an Hand eines größeren Materials als des von Harkins[5]) die Energiebilanz der beobachteten Umwandlungen näher untersucht werden.

---

[1]) W. D. Harkins, D. M. Gans u. H. W. Newson, Phys. Rev. **47**, 52, 1935. — [2]) E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934. — [3]) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè, ebenda **149**, 522, 1935. — [4]) Für die kostenlose Überlassung von reinem Neon sind wir der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, sehr zu Dank verbunden. — [5]) W. D. Harkins usw., l. c.

1. Versuchsanordnung. Die Wilson-Aufnahmen wurden mit einer Wilson-Kammer der von Meitner und Freitag[1]) angegebenen Bauart durchgeführt. Bei diesem Typ von Wilson-Kammer geschieht die Expansion bekanntlich in der Weise, daß ein großes evakuiertes Volumen kurzzeitig durch ein elektromagnetisches Ventil mit dem Raum unter dem Kolben verbunden wird. Bringt man nach einiger Zeit den Raum unter dem Kolben der Wilson-Kammer anstatt mit dem evakuierten Volumen durch ein zweites Ventil mit einer Druckluftleitung in Verbindung, so geht der Kolben in seine ursprüngliche Lage zurück, und die Wilson-Kammer ist zu einer neuen Expansion bereit. Diese Wilson-Kammer wurde nun in einfacher Weise dadurch automatisiert, daß die beiden eben genannten elektromagnetischen Ventile durch eine Nockenschaltwalze betätigt wurden. Die Schaltwalze wurde von einem Elektromotor angetrieben und diente gleichzeitig zur Betätigung des Filmtransportes der photographischen Kamera. Im übrigen ist die photographische Anordnung bereits früher[2]) beschrieben worden. Die Belichtung geschah in der Weise, daß sofort nach der Expansion und nur für ganz kurze Zeit das Licht einer Bogenlampe durch eine elektromagnetisch betätigte Blende in die Wilson-Kammer hineingelassen wurde. Diese Blende wurde auch von der Schaltwalze betätigt. Der Verschluß der photographischen Kamera war dauernd offen. Mit dieser automatischen Wilson-Kammer wurde alle 35 Sekunden eine Aufnahme gemacht.

Die Neutronenquelle bestand aus einem Poloniumpräparat von etwa 30 mg Radiumäquivalent, dem im Abstand von weniger als 1 mm eine Berylliumscheibe von 1 cm Durchmesser gegenüberstand. Be-Scheibe und Po-Präparat befanden sich zusammen in einem Messingzylinder von 1 mm Wandstärke, der durch ein Loch in der oberen Glasplatte der Wilson-Kammer in diese eingeführt war.

2. Versuchsergebnisse. Mit der eben beschriebenen Anordnung wurden 6500 Stereoaufnahmen[3]) gemacht. Diese zeigten im ganzen 34 Zertrümmerungen (siehe Fig. 1). Die Ausmessung der Aufnahmen geschah nach dem früher[4]) beschriebenen Verfahren. Die Genauigkeit der Messungen betrug in der vorliegenden Arbeit:

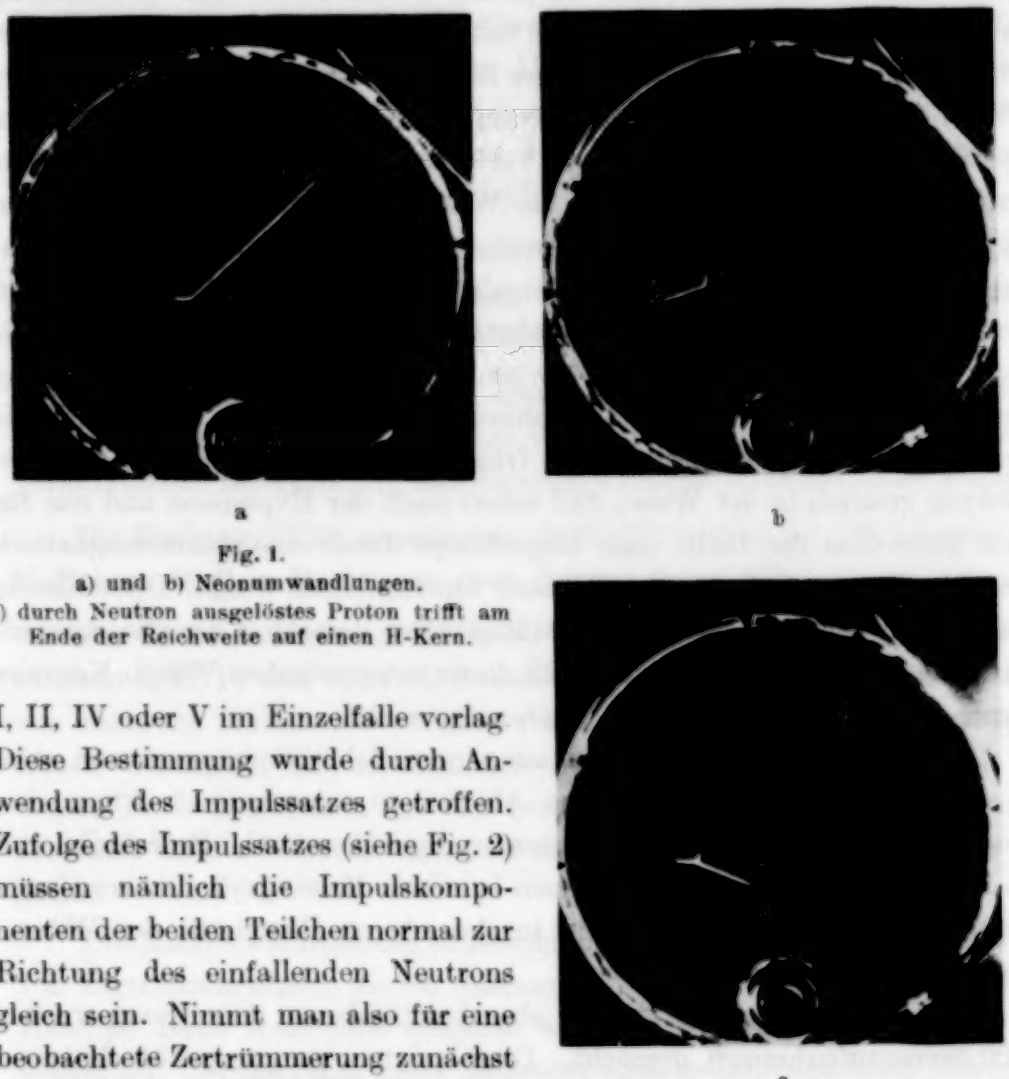
Für die Längen: in der Aufnahmeebene: $\pm$ 3%,
senkrecht zur Aufnahmeebene: $\pm$ 10%.

Für die Winkel: $\pm 5^0$.

---

[1]) L. Meitner u. K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926. — [2]) R. Jaeckel, ebenda **91**, 493, 1934. — [3]) Für die kostenlose Überlassung des Filmmaterials sind wir der I. G Farbenindustrie Aktiengesellschaft zu großem Dank verpflichtet. — [4]) R. Jaeckel, ZS. f. Phys., l. c.

Nachdem so für die beiden bei der Zertrümmerung entstehenden Teilchen Reichweite und räumliche Lage in bezug auf die Neutronenquelle ermittelt war, handelte es sich darum, zu entscheiden, welche der Reaktionen



a b c

Fig. 1.
a) und b) Neonumwandlungen.
c) durch Neutron ausgelöstes Proton trifft am Ende der Reichweite auf einen H-Kern.

I, II, IV oder V im Einzelfalle vorlag Diese Bestimmung wurde durch Anwendung des Impulssatzes getroffen. Zufolge des Impulssatzes (siehe Fig. 2) müssen nämlich die Impulskomponenten der beiden Teilchen normal zur Richtung des einfallenden Neutrons gleich sein. Nimmt man also für eine beobachtete Zertrümmerung zunächst das Vorliegen einer der Prozesse I, II, IV oder V an, so ist damit für den angenommenen Fall die Natur von K und L festgelegt. Aus den Reichweiten ergeben sich dann die Impulse (p)[1]) von K und L, und die Prüfung der Gleichung

$$p_K \sin \psi = p_L \sin \varphi \qquad (1)$$

[1]) Für die Umrechnung der Reichweite von Neon auf Luft wurden die Daten von R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 340, 1925, verwendet. — Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reichweite in Luft wurden mit Hilfe der halbempirischen Formel von Blackett

$$R = k m z^{-1/2} f(v)$$

zeigt, ob die getroffene Annahme über die Art des vorliegenden Prozesses richtig war. Eine Entscheidung zwischen den Reaktionen II oder V einerseits und den Reaktionen I oder IV andererseits ist auf diese Weise eindeutig möglich, da bei gleicher Reichweite der Impuls eines α-Teilchens etwa viermal größer ist als der eines Protons. Eine Entscheidung zwischen den Reaktionen I und IV oder II und V kann jedoch nicht getroffen werden, da sich

Fig. 2. ------ Richtung des einfallenden Neutrons. K = Bahn des Rückstoßkernes. L = Bahn des emittierten leichten Teilchens (H oder α). φ = Winkel zwischen der Richtung des einfallenden Neutrons und der Bahn des leichten Teilchens. ψ = Winkel zwischen der Richtung des einfallenden Neutrons und der Kernbahn. χ = Winkel zwischen der Bahn des leichten Teilchens und der Kernbahn.

die Massen der beiden Neonisotope nur um 10% unterscheiden, der Impuls aber infolge der Meßfehler (siehe oben) mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet ist.

Der Vergleich der Normalkomponenten der Impulse der beiden Teilchen ergab bei allen beobachteten Zertrümmerungen die Emission eines α-Teilchens (siehe Tabelle 1, Kolonne 2 und 3) [1]. Wir haben es also in allen beobachteten Fällen mit Prozeß I oder IV zu tun. Da es für die Berechnung der Energiebilanz wenig ausmacht, ob man Ne_{10}^{20} oder Ne_{10}^{22} der Umwandlung zugrunde legt, wurde hierfür das neunmal häufigere Isotop Ne_{10}^{20} gewählt. Es wurde also in allen Fällen angenommen, daß Prozeß I vorlag. Nachdem so der der Zertrümmerung zugrunde liegende Kernprozeß bestimmt ist, läßt sich aus den gemessenen Reichweiten von α-Teilchen und O_8^{17}-Kern in jedem Einzelfall die Energiebilanz aufstellen. Die Durchführung geschah in folgender Weise. Aus den Reichweiten R_α und R_{O17} ergeben sich die Impulse p_α und p_{O17}. Weiter folgt aus den Gleichungen:

$$p_n = p_{O17} \cos \psi + p_\alpha \cos \varphi, \tag{2}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2 m_n}, \tag{3}$$

$$E_k = \frac{p_\alpha^2}{2 m_\alpha} + \frac{p_{O17}^2}{2 m_{O17}}, \tag{4}$$

(m = Atomgewicht, z = Kernladungszahl, v = Geschwindigkeit, R = Reichweite) die Daten [von P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 658, 1932] für O_8^{16} auf O_8^{17} und die Daten [von N. Feather, ebenda **141**, 194, 1933] für F_9^{19} auf F_9^{20} umgerechnet.

[1]) Die Kolonnen 2 und 3 geben die Komponente der Anfangsgeschwindigkeit des O_8^{17}-Kernes normal zur Einfallsrichtung des Neutrons, die auf zwei Arten errechnet werden kann, nämlich 1. direkt aus der Reichweite des O_8^{17}-Kernes (Kolonne 2); 2. aus der Reichweite des α-Teilchens nach Gl. (1) (Kolonne 3). (—) gibt an, daß das α-Teilchen aus der Wilson-Kammer herausläuft.

(m_n = Masse des Neutrons, $m_{O^{17}}$ = Masse von O_8^{17}, m_α = Masse des α-Teilchens) die kinetische Energie (E_n) des einfallenden Neutrons und die gesamte kinetische Energie (E_k) nach dem Stoß. Die Differenz $E_k - E_n$ ist die bei dem Prozeß freiwerdende Energie (die Energietönung). Sie ergibt sich auch aus der Gleichung:

$$c^2 m_{Ne_{10}^{20}} + c^2 m_n + E_n = c^2 m_{O_8^{17}} + c^2 m_\alpha + E_k + \gamma. \qquad (5)$$

$E_k - E_n$ ist also gleich der Massendifferenz zwischen Ne_{10}^{20} und Neutron einerseits und O_8^{17} und α-Teilchen andererseits, wovon noch eine möglicherweise vorhandene Anregungsenergie des O_8^{17}-Kernes oder des α-Teilchens abzuziehen ist.

Die Ergebnisse der Ausmessung von 30 Zertrümmerungshaken sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die erste Kolonne zeigt die Winkelsumme $\varphi + \psi + \chi$. Nach dem Impulssatz müssen die Bahnen von einfallendem Neutron, α-Teilchen und Kernbahn in einer Ebene liegen. Beträgt also die Winkelsumme nicht 360^0, so heißt das, die Ebene durch die Bahnen von α-Teilchen und O_8^{17}-Kern enthält nicht die Quelle. Das zertrümmernde Neutron kam also nicht direkt von der Quelle, sondern war vorher in irgendwelchen Massen der Wilson-Kammer oder der Umgebung gestreut worden. Es wurden daher alle Zertrümmerungen, bei denen die Winkelsumme ($\varphi + \psi + \chi$) um mehr als 15^0 (d. h. die Fehlergrenze) von 360^0 abwich, als von diffundierten Neutronen herrührend von der weiteren Berechnung ausgeschlossen. Aus diesem Grunde wurden von den ursprünglich beobachteten 34 Zertrümmerungen 3 ausgeschlossen. Eine weitere Zertrümmerung wurde nicht in Tabelle 1 aufgenommen, weil der Knickpunkt des Zertrümmerungshakens zu nahe der Neutronenquelle lag. In diesem Falle sind infolge der endlichen Ausdehnung der Quelle die Winkel φ und ψ mit einer zu großen Ungenauigkeit behaftet.

Wie die Kolonne 7 von Tabelle 1 zeigt, liegen die Werte für die bei der Kernumwandlung freiwerdende Energie ($E_k - E_n$) für 21 Zertrümmerungen in der Nähe von $-0{,}7 \cdot 10^6$ Volt und für 8 Zertrümmerungen in der Nähe von $-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt. Die beobachteten Energien lassen also auf zwei diskrete Werte der Energietönung ($E_k - E_n$) schließen. Die verhältnismäßig großen Abweichungen der Energietönung im Einzelfall vom Mittelwert der betreffenden Gruppe sind verständlich, wenn man außer den Meßfehlern noch berücksichtigt, daß auch die Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit besonders für die Kernbahnen des O_8^{17} nur ungenau bekannt ist. Als entscheidender Fehler geht aber in die Energietönung die Ungenauigkeit der Neutronenenergie ein. Diese wird, wie oben gezeigt, aus den Impulsen der im Verhältnis zum Neutron schweren Teilchen α und O_8^{17} berechnet.

Tabelle 1. Energiebilanz für 30 Zertrümmerungen von Neon durch Neutronen (Po + Be).

Prozeß: $Ne_{10}^{20} + n_0^1 = O_8^{17} + \alpha_2^4$. v^n ist die Geschwindigkeitskomponente des O_8^{17}-Kernes normal zur Richtung der Neutronenbahn:
1. direkt aus der Länge der Kernbahn errechnet: v_1^n;
2. aus der Länge der Bahn des α-Teilchens nach Gleichung (1) errechnet: v_2^n.

Winkelsumme $\varphi + \psi + \chi$	Geschwindigkeitskomponente des O_8^{17} normal zur Richtung des Neutrons		Energie des Neutrons E_n	Gesamte kinetische Energie nach dem Stoß E_k	$E_k - \frac{1}{21} E_n$	Energietönung $E_k - E_n$	
	v_1^n	v_2^n					
362°	$2{,}23 \cdot 10^8$ cm/sec	$3{,}01 \cdot 10^8$ cm/sec	$4{,}8 \cdot 10^6$ V	$5{,}5 \cdot 10^6$ V	$5{,}3 \cdot 10^6$ V	$+ 0{,}7 \cdot 10^6$ V	
367	1,79	2,05	1,7	2,3	2,2	+ 0,6	
360	2,99	—	6,7	7,2	6,9	+ 0,5	
364	1,75	—	4,7	4,9	4,7	+ 0,2	
361	1,51	2,02	1,6	1,8	1,7	+ 0,2	
372	1,21	1,46	1,2	1,1	1,0	− 0,1	
367	1,29	1,40	2,0	1,8	1,7	− 0,2	
361	1,26	0,89	1,3	1,0	0,9	− 0,3	
361	2,54	2,51	4,0	3,7	3,5	− 0,3	
361	2,60	2,00	3,6	2,9	2,7	− 0,7	Mittelwert:
362	3,78	3,39	7,5	6,4	6,0	− 1,1	$E_k - E_n = -0{,}7 \cdot 10^6$ V
366	3,72	1,55	4,1	3,0	2,8	− 1,1	
361	1,30	0,83	1,8	0,6	0,5	− 1,2	
374	1,05	1,58	2,6	1,3	1,2	− 1,3	
360	2,31	—	8,3	6,9	6,5	− 1,4	
362	1,56	1,60	2,6	1,1	1,0	− 1,5	
371	1,22	—	2,7	1,2	1,1	− 1,5	
364	4,40	3,04	6,2	4,6	4,3	− 1,6	
360	2,49	2,26	4,8	3,2	3,0	− 1,6	
361	1,68	—	4,8	2,9	2,7	− 1,9	
360	1,78	2,02	4,1	2,2	2,0	− 1,9	
370	1,72	1,92	5,5	3,0	2,7	− 2,5	
361	1,04	1,35	5,3	1,1	0,8	− 4,2	
361	0,78	1,03	9,1	4,4	4,0	− 4,7	
368	2,34	1,71	8,4	3,7	3,3	− 4,7	
366	0,95	1,40	7,1	2,2	1,9	− 4,9	Mittelwert:
360	1,32	2,01	7,1	2,0	1,7	− 5,1	$E_k - E_n = -5{,}3 \cdot 10^6$ V
360	1,27	1,88	8,7	3,5	3,1	− 5,2	
363	1,16	0,92	7,9	1,4	1,0	− 6,5	
368	2,34	1,75	10,0	2,8	2,3	− 7,2	

Jeder Fehler in diesen Impulsen geht also erheblich vergrößert in die Energietönung ein, da es für deren Berechnung auf die absoluten und nicht die prozentualen Fehler der Energiegrößen E_n und E_k ankommt.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse. Wir müssen zunächst das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung mit dem von Harkins[1]) und seinen Mitarbeitern vergleichen. Die genannten Autoren hatten im wesentlichen dieselbe Versuchsanordnung wie wir, nur benutzten sie als Neutronenquelle nicht eine Beryllium-Poloniumquelle, sondern eine Mischung von Berylliumpulver mit MsTh und RdTh bzw. ThX.

Sie beobachten 11 Zertrümmerungen und ordnen diese alle einer Reaktion nach Gleichung I zu. Für die bei dem Prozeß freiwerdende Energie $(E_k - E_n)$ finden sie in 9 Fällen Werte zwischen $-5 \cdot 10^6$ und $-10 \cdot 10^6$ Volt und in je einem Fall einen Wert von $-0{,}82 \cdot 10^6$ Volt bzw. $-2{,}26 \cdot 10^6$ Volt.

Die von den genannten Autoren gefundenen Zertrümmerungen scheinen also in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle der von uns beobachteten Gruppe von Umwandlungen mit der kleineren Energietönung ($-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt) zu entsprechen. Diese Zertrümmerungsgruppe hat bei uns allerdings eine dreimal kleinere Häufigkeit als die Gruppe mit einer Energietönung von $-0{,}7 \cdot 10^6$ Volt. Die größere Häufigkeit der Umwandlungsgruppe mit einer Energietönung von $-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt in der Untersuchung von Harkins und seinen Mitarbeitern ist jedoch vielleicht darauf zurückzuführen, daß ihre Neutronenquelle infolge der größeren Energie der einfallenden α-Strahlung mehr schnelle Neutronen ($E_n > 5{,}3 \cdot 10^6$ Volt) aussandte als die von uns benutzte Quelle.

Wenn man weiterhin das Auftreten von zwei verschiedenen Energietönungen bei dem Prozeß $Ne + n = O + \alpha$ zu deuten versucht, so kann man entweder annehmen,

1. die beiden Energietönungen sind der Umwandlung zweier verschiedener Isotope des Neons zuzuordnen, oder
2. es wird in allen Fällen dasselbe Neonisotop zertrümmert, aber eins von den beiden Teilchen O oder α wird in einigen Fällen angeregt.

1. Betrachten wir zunächst den ersten Fall. Wie Tabelle 1 zeigt, wurde eine häufigere Gruppe von Umwandlungen mit einer Energietönung von $-0{,}7 \cdot 10^6$ Volt und eine seltenere Gruppe mit einer Energietönung von $-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt beobachtet. Es liegt daher zunächst der Gedanke nahe, die seltenere Umwandlungsgruppe dem selteneren Neonisotop Ne_{10}^{22} und die

[1]) W. D. Harkins usw., l. c.

häufigere Gruppe dem häufigeren Isotop Ne_{10}^{20} zuzuschreiben. Bei dieser Zuordnung müßte jedoch der Prozeß der Umwandlung des Ne_{10}^{22} einen erheblich größeren Wirkungsquerschnitt haben als der des Ne_{10}^{20}. Denn erstens ist die seltenere Umwandlungsgruppe nur dreimal seltener als die häufigere, während Ne_{10}^{22} neunmal seltener ist als Ne_{10}^{20}, und zweitens kann die seltenere Umwandlungsgruppe nur durch schnelle Neutronen ($E_n > 5{,}3 \cdot 10^6$ Volt), die häufigere Umwandlungsgruppe aber auch durch langsamere Neutronen ausgelöst werden.

Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, daß die häufigere Umwandlungsgruppe zum selteneren Isotop Ne_{10}^{22} und die seltenere Gruppe zum häufigeren Isotop Ne_{10}^{20} gehört. Für diese Zuordnung dürfte aber bei gleichen Wirkungsquerschnitten für beide Umwandlungen die Zahl der schnellen Neutronen ($E_n > 5{,}3 \cdot 10^6$ Volt) nur $^1/_{27}$ der gesamten Neutronenzahl betragen. Außerdem spricht gegen die letztere Annahme, daß die Energietönung von $-0{,}7 \cdot 10^6$ Volt für die Umwandlung des Ne_{10}^{20} gut mit der Energietönung übereinstimmt, die man aus den Massen der bei der Reaktion beteiligten Kerne errechnen kann. Es erscheint daher sehr unwahrscheinlich, daß die beiden beobachteten Energietönungen von den Kernumwandlungen zweier verschiedener Neonisotope herrühren[1]).

2. Wir wollen also annehmen, daß beide Energien der Umwandlung von Ne_{10}^{20} zuzuschreiben sind. Die Zuordnung zum Ne_{10}^{20} ist, wie gesagt, durch das Isotopenverhältnis gegeben. Bei dem in Tabelle 1 verzeichneten Fall mit einer Energietönung von $-2{,}5 \cdot 10^6$ Volt handelt es sich vielleicht um eine Zertrümmerung von Ne_{10}^{22}.

Die Frage, welches der beiden Teilchen α oder O_8^{17} in manchen Fällen angeregt wird, ist dahin zu beantworten, daß nur eine Anregung des O_8^{17}-Kernes möglich ist, da die Anregung eines α-Teilchens mit Energien unter $12 \cdot 10^6$ Volt[2]) bisher nicht bekannt ist. Nach dem bisher Gesagten sind also die beobachteten Prozesse mit einer Energietönung von $-0{,}7 \cdot 10^6$ Volt einer Umwandlung des Ne_{10}^{20} unter Übergang in den Grundzustand des O_8^{17}-Kernes zuzuordnen, während die Energietönung von $-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt zu Umwandlungen mit gleichzeitiger Anregung des O_8^{17}-Kernes gehört. Wir müssen also jetzt die Werte der beiden beobachteten Energietönungen mit den sonst für O_8^{17} bekannten Daten vergleichen.

---

[1]) Es wäre aber sehr zu begrüßen, wenn diese Frage durch Wiederholung der vorliegenden Untersuchung mit getrennten Neonisotopen sichergestellt werden könnte. Dem Verfasser standen leider nicht genügende Mengen getrennter Neonisotope zur Verfügung. — [2]) H. R. Crane u. C. C. Lauritsen, Intern. Conf. on Physics. London. October 1934.

Betrachten wir zunächst die Umwandlung unter Übergang in den Grundzustand des O_8^{17}. Nach Gleichung (5) läßt sich die Energietönung für diesen Fall aus den Massen des α-Teilchens, Neutrons, Ne_{10}^{20} und O_8^{17} berechnen. Die Massen von α-Teilchen und Neutron wollen wir den korrigierten massenspektroskopischen Daten von Rutherford, Oliphant und Kempton[1]) entnehmen. Die Masse des Ne_{10}^{20} ergibt sich aus der massenspektroskopischen Bestimmung von Bainbridge[2]) ($Ne_{10}^{20} = 19{,}9967$), wenn man daran nach dem Verfahren von Rutherford und seinen Mitarbeitern eine Korrektur von $+ 5x$ ($x = 0{,}000314$ Masseneinheiten) anbringt, zu 19,9983 Masseneinheiten. Zur Berechnung der Masse des O_8^{17} stehen die beiden Kernprozesse

VII.[3]) $N_7^{14} + a_2^4 = O_8^{17} + H_1^1$ und VIII.[4]) $O_8^{16} + H_1^2 = O_8^{17} + H_1^1$

zur Verfügung. Wir wollen jedoch zur Berechnung der Masse des O_8^{17} nur Prozeß VIII benutzen, da in Prozeß VII die Masse des N_7^{14} nicht mit genügender Genauigkeit bekannt ist.

Für die Reichweite der bei dem Prozeß VIII emittierten Protonen geben Cockcroft und Walton 8 cm an (Energie der einfallenden Deutonen $0{,}7 \cdot 10^6$ Volt). Bei dieser Umwandlung wird also eine Energie von $1{,}54 \cdot 10^6$ Volt frei. Für die Masse des O_8^{17} ergibt sich also ein Wert von:

16,0000	O_8^{16}
+ 2,0142	H_1^2 [5])
— 1,0081	H_1^1 [5])
— 0,0017	
= 17,0044	O_8^{17}

Für die bei dem Prozeß

$$Ne_{10}^{20} + n_0^1 = O_8^{17} + \alpha_2^4$$

freiwerdende Energie ergeben sich dann

19,9983	Ne_{10}^{20}
+ 1,0083	n_0^1
— 17,0044	O_8^{17}
— 4,0034	α_2^4
— 0,0012 Masseneinheiten	

[1]) M. L. E. Oliphant, A. R. Kempton u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 241, 1935. — [2]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 424, 1933. — [3]) Bezüglich Literaturangaben siehe O. Haxel, ZS. f. Phys. **93**, 400, 1935. — [4]) J. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 704, 1934. — [5]) Diese Massen sind der Arbeit von M. L. E. Oliphant, A. R. Kempton u. Lord Rutherford, l. c., entnommen.

oder $-1{,}1 \cdot 10^6$ Volt. Der so berechnete Wert ist zu vergleichen mit dem in der vorliegenden Untersuchung beobachteten Mittelwert von $-0{,}7 \cdot 10^6$ Volt.

Ordnen wir, wie oben gesagt, den Wert von $-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt für die bei der Zertrümmerung des Ne_{10}^{20} freiwerdende Energie einer Umwandlung unter gleichzeitiger Anregung des O_8^{17} zu, so entspricht dem ein Anregungsniveau, das $4{,}6 \cdot 10^6$ Volt höher liegt als der Grundzustand. Dieses Niveau müßte also auch möglicherweise bei anderen Kernumwandlungen, die zum O_8^{17} führen, beobachtet werden. An derartigen Reaktionen sind bisher nur die Prozesse VII und VIII bekannt.

Bei Prozeß VIII haben die emittierten Protonen nur eine homogene Gruppe. Dies ist aber auch nicht anders zu erwarten, da die bei der Umwandlung insgesamt zur Verfügung stehende Energie von $2{,}2 \cdot 10^6$ Volt ($1{,}5 \cdot 10^6$ Volt Wärmetönung + $0{,}7 \cdot 10^6$ Volt Energie der Deutonen) nicht zur Anregung des O_8^{17}-Kernes ausreicht.

Für die Minimalenergie der α-Strahlen, die einer Umwandlung nach Schema VII unter gleichzeitiger Anregung des O_8^{17}-Kernes fähig sind, ergibt sich unter Berücksichtigung der von O_8^{17} und H_1^1 nach dem Impulssatz aufzunehmenden Energie ein Wert von $7{,}6 \cdot 10^6$ Volt. Mit so hohen Energien der α-Strahlen ist der Prozeß VII bisher nur von Haxel (l. c.) untersucht worden. Dieser Autor beobachtet die von α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 6,8 und 7,8 cm in Stickstoff ausgelösten Protonen in einem Reichweiteintervall von 14 bis 50 cm. Er findet in dem angegebenen Intervall nur eine homogene Protonengruppe. Zu der Umwandlung unter Anregung des O_8^{17} Kernes würden in seiner Anordnung aber Protonen von 3 cm Reichweite gehören. Diese Protonengruppe konnte von ihm also nicht gefunden werden.

Zum Vergleich mit dem hier dem O_8^{17} zugeschriebenen Anregungsniveau von $4{,}6 \cdot 10^6$ Volt sei noch erwähnt, daß beim O_8^{16} ein Anregungsniveau mit einer Anregungsenergie von rund $5{,}5 \cdot 10^6$ Volt bekannt ist[1]). Es zeigt sich also, daß die Zuordnung der beiden beobachteten Energietönungen von $-0{,}7 \cdot 10^6$ und $-5{,}3 \cdot 10^6$ Volt zu Umwandlungen zweier verschiedener Neonisotope sehr unwahrscheinlich ist. Dagegen ist die Annahme, daß beide Energietönungen zu Umwandlungen des Ne_{10}^{20} gehören, durchaus mit allen bisher bekannten Daten über die bei der Reaktion beteiligten Kerne verträglich.

Wir wollen jetzt die in Tabelle 1, Kolonne 4, aufgeführten Werte für die Energie der auslösenden Neutronen betrachten. Die Kolonne zeigt,

[1]) H. R. Crane u. C. C. Lauritsen, l. c.; E. McMillan, Amer. Phys. Soc. Meeting, Berkley, June 1934.

daß die maximale beobachtete Energie $10 \cdot 10^6$ Volt beträgt. Dieser Maximalwert für die Neutronenenergie steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $11 \cdot 10^6$ Volt, der sich hierfür aus der Energiebilanz der Reaktion:

$$\text{IX.} \quad Be_4^9 + \alpha_2^4 = C_6^{12} + n_0^1$$

ergibt, wenn man für die Massen der Reaktionspartner die Werte von Rutherford[1]) und seinen Mitarbeitern verwendet.

Zum Schluß wollen wir noch die Kolonne 6, Tabelle 1 erwähnen. In dieser Kolonne ist die Größe $E_k - \frac{1}{21} E_n$, also die gesamte kinetische Energie nach dem Stoß, bezogen auf das Schwerpunktssystem, eingetragen. Kurie[2]), der die Umwandlung von Stickstoff durch Neutronen untersucht hat, glaubt bei seinen Messungen auf eine Konstanz dieser Größe schließen zu können. Wie Kolonne 6 zeigt, kann bei unseren Beobachtungen von einer Konstanz dieser Werte keine Rede sein. Daher sind also auch alle Betrachtungen, die Kurie an die Konstanz dieser Größe anschließt, für den in der vorliegenden Untersuchung behandelten Umwandlungsprozeß nicht möglich.

Zusammenfassung.

Es werden 34 Zertrümmerungen von Neon durch Neutronen beobachtet.

1. Alle Zertrümmerungen sind einer Umwandlung unter Emission eines α-Teilchens zuzuordnen. Es wurde keine Umwandlung unter Emission eines Protons festgestellt.

2. Für die bei den Umwandlungen verbrauchte Energie wurden zwei diskrete Werte beobachtet

3. Alle Zertrümmerungen werden einer Umwandlung des Ne_{10}^{20} in O_8^{17} zugeschrieben, wobei die beiden Energietönungen zu zwei Energieniveaus des O_8^{17} gehören.

4. Für die Maximalenergie von in Beryllium durch Polonium-α-Strahlen ausgelösten Neutronen wurde ein Wert von $10 \cdot 10^6$ Volt gefunden.

Frau Prof. Dr. L. Meitner bin ich für das stete Interesse und die dauernde freundliche Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit sehr zu Dank verbunden. Weiterhin möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. O. Erbacher für die Anfertigung der Poloniumpräparate und Herrn Dr. M. Delbrück für manche anregende Diskussion bestens danken.

---

[1]) M. L. E. Oliphant, A. R. Kempton u. Lord Rutherford, l. c. — [2]) F. N. D. Kurie, Phys. Rev. **47**, 97, 1935.

Zur Quantenelektrodynamik [1]).

II. Über die Theorie der Paarerzeugung.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Die nach den Ergebnissen von Bethe-Heitler einerseits und Pauli-Weisskopf andererseits bestehende enge Analogie in der Theorie der Paarerzeugung bei Fermi-Statistik einerseits und Bose-Statistik andererseits wird daraus verständlich, daß in beiden Fällen diejenigen Formeln, in denen nur eichinvariante Größen vorkommen, weitgehend übereinstimmen.

§ 1. Die Durchführung der Diracschen Löcheridee, die, von verschiedenen Verfassern in Angriff genommen, durch Heisenberg [2]) zu einem gewissen Abschluß gebracht ist, bietet in ihrem gegenwärtigen Stande noch mehrfachen Anlaß zur Kritik.

1. Durch die Notwendigkeit recht unnatürlicher Subtraktionskunstgriffe sowie eines künstlichen Rechnens mit Singularitäten gewinnt die Theorie ein unbefriedigend kompliziertes Aussehen. Die erhebliche Willkür, die in verschiedenen Ansätzen der Theorie noch steckt, dürfte hiermit in innerer Verbindung stehen.

2. Die Theorie verdunkelt die Analogie, welche bezüglich der Paarerzeugung bei Fermischen und Boseschen Teilchen besteht.

Der letztere Punkt ist durch eine Arbeit von Pauli und Weisskopf [3]) beleuchtet worden. Die relativistische Quantenmechanik der α-Teilchen ist ebenso folgerichtig durchführbar, wie die der Elektronen. Wegen des fehlenden Pauli-Verbots kommt bei α-Teilchen die Diracsche Löcheridee *nicht* in Frage. Es besteht aber auch kein Bedürfnis dazu: es ergibt sich für diesen Fall *ohne* Löcheridee eine *Theorie der Paarerzeugung* von Teilchen entgegengesetzter Ladung, welche in den Endergebnissen die *engste Analogie* zur Positronentheorie erkennen läßt, was insbesondere bei Vergleich von Resultaten von Bethe und Heitler (auf die Löchertheorie bezüglich) mit solchen von Pauli-Weisskopf hervortritt.

Man kommt also auf den Verdacht, daß es *möglich* sein müsse, der Theorie der Paarerzeugung eine solche Gestalt zu geben, daß der Bosesche und der Fermische Fall weitgehend *gemeinsam* behandelt werden können. Und man darf die Aufsuchung einer derartigen Theorie für *nützlich* halten, weil die auf

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **95**, 202, 1935, im folgenden mit I bezeichnet. — [2]) W. Heisenberg, ebenda **90**, 209, 1934. — [3]) W. Pauli jr. u. V. Weisskopf, Helv. Phys. Acta **7**, 709, 1934.

den Fermi-Fall zugeschnittene Theorie von Pauli und Weisskopf den unter 1. bezeichneten Komplikationen der bisherigen Positronentheorie *nicht ausgesetzt ist.*

Eine neuartige Formulierung der Paarerzeugungstheorie, welche den gestellten Forderungen entspricht, scheint möglich zu sein in der Form, daß statt der Wellenfunktion ψ nur die daraus gebildeten *bilinearen* Ausdrücke betrachtet werden: für das gewöhnliche Mehrkörperproblem, *ohne* Paarerzeugung, wurde kürzlich die Möglichkeit einer derartigen Durchführung der Theorie gezeigt[1]), und in I. wurde erläutert, daß auf diesem Wege eine Eliminierung aller nicht eichinvarianten Größen aus der Theorie möglich ist. Für eine Neuformulierung der Paarerzeugungstheorie im bezeichneten Sinne sollen im Nachfolgenden die wesentlichsten Vorarbeiten geleistet werden. Dabei wird übrigens auf die Frage der Eichinvarianz *nicht* erneut eingegangen: die in I. gemachten Ausführungen lassen sich ohne weiteres auch auf den Gegenstand der vorliegenden Note anwenden, worauf augenblicklich nicht näher eingegangen zu werden braucht.

§ 2. In der nichtrelativistischen Theorie, ohne Paarerzeugung, bilden wir aus der Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r})$ die Größen

$$R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \psi(\mathfrak{r}') \tag{1}$$

mit der Eigenschaft

$$R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')^\dagger = R(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}). \tag{2}$$

Es gilt dann

$$\begin{aligned} &R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\, R(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}''') \pm R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\, R(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}') \\ &= \pm R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\, \delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}''') + R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\, \delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'); \end{aligned} \tag{3}$$

die oberen Vorzeichen für Fermische, die unteren für Bosesche Statistik. Als Folgerung ergibt sich (wie in I. gezeigt) die in beiden Fällen übereinstimmende Vertauschungsregel

$$\begin{aligned} &[R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'),\ R(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}''')] \\ &= R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\, \delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}') - \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\, R(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}'). \end{aligned} \tag{4}$$

Die Beziehungen (2), (3) sind *ausreichend*, um die Struktur des Matrizensystems R in der gewünschten Weise festzulegen.

Wir wollen nun die analogen Relationen für die Pauli-Weisskopfsche Theorie aufsuchen. Gemäß dieser definieren wir

$$\left.\begin{aligned} R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') &= -i\,\{\pi(\mathfrak{r})\, \psi(\mathfrak{r}') - \psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \pi^\dagger(\mathfrak{r}')\}, \\ S^u(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') &= -\frac{hc}{2\pi i}\left\{\frac{\partial \psi^\dagger(\mathfrak{r})}{\partial x_\mu}\, \psi(\mathfrak{r}') - \psi^\dagger(\mathfrak{r})\, \frac{\partial \psi(\mathfrak{r}')}{\partial x'_\mu}\right\}; \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **94**, 531, 1935.

dann sind $R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})$ und $S^u(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})$ die Pauli-Weisskopfschen Ausdrücke für Teilchendichte und Teilchenstrom. Es gelten nun folgende Relationen: Analog zu (2) ist

$$R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')^\dagger = R(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}); \quad S^u(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')^\dagger = S^u(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}). \tag{6}$$

Analog zu (4) ist:

$$\left.\begin{aligned} &[R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'),\ R(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}''')] \\ &= R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\,\delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}') - \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}''')\,R(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}'); \\ &[R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'),\ S^u(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}''')] \\ &= S^u(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\,\delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}') - \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}''')\,S^u(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}'); \\ &[S^v(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'),\ S^u(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}''')] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Damit haben wir ein System von Relationen, durch welche die Strukturmöglichkeiten des Matrizensystems R, S^u schon wesentlich eingeschränkt sind. Allerdings ist natürlich noch keineswegs eine eindeutige Charakterisierung erreicht — auch im nichtrelativistischen Fall reichten ja (2) und (4) allein — *ohne* (3) — noch *nicht* aus. Und wie die Beziehungen (2), (4) des nichtrelativistischen Falles, *so gelten auch* (6), (7) *im wesentlichen für beide Statistiken, die Fermische und die Bosesche*: man bekommt *dieselben* Relationen (6), (7) auch für die entsprechenden Matrizen der *Löchertheorie*.

Zwar tritt in der *letzten* Zeile (7) im Fermischen Falle ein von Null verschiedenes Ergebnis ein, das mit dem *Spinmoment* zusammenhängt. Dieses Glied dürfte jedoch nicht so sehr für die Fermi-Statistik, als vielmehr für das Spinmoment charakteristisch sein: für Bosesche Teilchen mit (ganzzahligem) von Null verschiedenem Spin dürfte sich ein analoges Resultat ergeben.

§ 3. Es ergibt sich also die Frage, wie man — wiederum unter ausschließlicher Benutzung der Größen R, S^u, also *ohne* Zurückgreifen auf die $\pi(\mathfrak{r})$, $\psi(\mathfrak{r})$ des Boseschen oder die $\psi_o(\mathfrak{r})$ des Fermischen Falles — die beiden Statistiken voneinander *unterscheiden* kann.

Nun gilt im Boseschen Falle, auf Grund der obigen Formeln von Pauli-Weisskopf, die nachfolgende Beziehung, bei deren Aufschreiben wir jedoch die $\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'$ usw. bequemer durch Indizes k, l usw. ersetzen.

$$\sum_{P(k,l,m)} (-1)^P (R_{\varkappa k} - \delta_{\varkappa k})\, R_{\lambda l} (R_{\mu m} + \delta_{\mu m}) = 0. \tag{8}$$

Das ist so gemeint: Es werden summiert sechs Summanden, die durch *Permutation* der Indizes k, l, m aus dem aufgeschriebenen Ausdruck hervorgehen. Mit $(-1)^P$ ist $+1$ für *gerade* Permutation P, und -1 für *ungerade* Permutation P gemeint.

Wir können auch die frühere, nichtrelativistische Beziehung (3) analog zu (8) ausdrücken; mit den für den Bose-Fall geltenden Vorzeichen gibt das offenbar:

$$\sum_{P(k,\,l)} (-1)^P R_{\varkappa k} (R_{\lambda l} + \delta_{\lambda l}) = 0. \tag{9}$$

Fragen wir jetzt nach der zu (8) analogen Beziehung für den Fermi-Fall, also die *Löchertheorie*, so liegt es nahe,

$$\sum_{P(k,\,l,\,m)} (R_{\varkappa k} + \delta_{\varkappa k})\, R_{\lambda l} (R_{\mu m} - \delta_{\mu m}) = 0 \tag{10}$$

zu vermuten; denn zu (9) gehört ja entsprechend

$$\sum_{P(k,\,l)} R_{\varkappa k} (R_{\lambda l} - \delta_{\lambda l}) = 0. \tag{11}$$

In der Tat ist (10) das richtige. Wir bekommen aus (10) speziell die für die Löchertheorie charakteristische Beziehung

$$(R_{\varkappa\varkappa} + 1)\, R_{\varkappa\varkappa} (R_{\varkappa\varkappa} - 1) = R_{\varkappa\varkappa}^3 - R_{\varkappa\varkappa} = 0, \tag{12}$$

nach welcher $R_{\varkappa\varkappa}$ nur die Eigenwerte $1, 0, -1$ haben kann.

§ 4. Die für die Theorie der Paarerzeugung wesentliche *Symmetrie von positiven und negativen Teilchen* beruht auf folgendem: Wenn R_{kl}, S_{kl}^{α} ein die Bedingungen (6), (7), (8) erfüllendes Matrizensystem ist, so ist auch

$$\left.\begin{aligned} R'_{kl} &= -R_{lk}, \\ S_{kl}^{\alpha'} &= -S_{lk}^{\alpha} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

eine Lösung des Gleichungssystems (6), (7), (8), wie man leicht einsehen kann[1]).

[1]) Die (2), (3) erfüllenden Matrizen des nichtrelativistischen Falles sind nicht gegen (13), sondern gegen $R'_{kl} = -R_{lk} \pm \delta_{kl}$ invariant.

Das K-Spektrum von Silicium und einigen seiner Verbindungen. I.

Von **Harald K:son Flemberg** in Upsala.

Mit 3 Textabbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1935.)

In einem Hochvakuumspektrometer mit gebogenem Kristall werden die Linien $K\alpha_2$, α_1, α', α_3, α_3' und α_4 von kristallisiertem Silicium, Karborund SiC und Siliciumdioxyd SiO_2 registriert. Die Wellenlängen sind relativ zu $CuK\alpha_1^{IX}$ und $Co\,K\alpha_1^{VIII}$ ermittelt. Der Unterschied der Spektren des reinen Elements und der Verbindungen wird untersucht.

Wie schon lange bekannt[1]), verschiebt sich gewöhnlich das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente nach kürzeren Wellenlängen hin, wenn eine chemische Verbindung statt des reinen Elements als emittierende Substanz gewählt wird. Derselbe Effekt ist auch bei den Nicht-Diagrammlinien vorhanden. Doch sind nur in wenigen Fällen Untersuchungen bei den Funkenlinien vorgenommen. Solche Untersuchungen sind jedoch von Bedeutung bei der theoretischen Begründung der letztgenannten Linien. Bäcklin (l. c.) hat die Verschiebung zwischen reinem Element und Oxyd bei Si $K\alpha_3$ und α_4 gemessen. Carlsson[2]) gibt die Werte der Verschiebung von $K\alpha_3$, α_4, α_5 und α_6 bei Al und Al_2O_3 an. In einer früheren Mitteilung von Siegbahn und Verfasser[3]) sind einige Spektren reproduziert, die die Verschiebungen der Linien sowohl bei Al und Al_2O_3, als auch bei Mg und MgO zeigen. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, sämtliche Linien des K-Spektrums von Silicium auf diesen Effekt zu untersuchen; die bisher gewonnenen Ergebnisse werden hier mitgeteilt.

Während der Vorbereitung dieser Mitteilung wurde eine Untersuchung von Johnson[4]) über die Verschiebungen des K-Spektrums bei Siliciumverbindungen veröffentlicht. Da er nur das $K\alpha_{1,2}$-Dublett untersucht und weiter mit so geringer Dispersion arbeitet, daß dies Dublett nicht in seine Komponenten zerlegt wird, werden die hier mitgeteilten Ergebnisse durch die erwähnte Arbeit nicht vorweggenommen. Insoweit ein Vergleich möglich ist, stimmen unsere Ergebnisse überein.

Experimentelles. Das bei der Untersuchung benutzte Spektrometer mit Konkavkristall nach Johann[5]) ist früher beschrieben worden[6]). Da das

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925; **38**, 215, 1926; B. Ray, Phil. Mag. (6) **50**, 505, 1925. — [2]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **76**, 471, 1932. — [3]) H. Karlsson u. M. Siegbahn, ebenda **88**, 76, 1934. — [4]) N. G. Johnson, ebenda **95**, 93, 1935. — [5]) H. H. Johann, ebenda **69**, 185, 1931. — [6]) H. Karlsson u. M. Siegbahn, l. c.

ganze Spektrometer bis Hochvakuum evakuiert ist, kann eine Aluminiumfolie von nur 1 μ Dicke als Lichtschutz bei dem Röntgenrohr dienen. Die Kassette und der mit dieser fest verbundene Kristall wurden während der Expositionen gedreht (es wird die Kassette *D*, *E* in Fig. 1a der oben erwähnten Arbeit von Karlsson und Siegbahn benutzt). Die untersuchten Substanzen sind kristallisiertes Silicium, Karborund SiC und Siliciumdioxyd SiO_2. Sie wurden auf die Kupferantikathode eingerieben. Das Röntgenrohr ist ein gewöhnliches Elektronenrohr. Da die Spektrogramme mit einem Gipskristall in zweiter Ordnung aufgenommen wurden, ist die Dispersion erheblich (11,4 X-E./mm). Die Expositionsdauer betrug für $K\alpha_{1,2}$ nur 4 Minuten bei 7 kV und 1,5 mA. Bei 9 kV und 7 mA ist $K\alpha_3$ und α_4 in 30 Minuten durchexponiert und bei weiterer Steigerung des Effektes bis 11 kV und 10 mA erhält man $K\alpha'$ in 40 Minuten.

Die Sekundärstrahlungsmethode dürfte kaum verwendbar sein, wenn man die Funkenlinien erhalten will. Immerhin muß man dann in der ersten Ordnung arbeiten und dieses Opfer an Dispersion ist hinsichtlich der sehr stabilen Substanzen, die diese Untersuchung umfaßt, kaum motiviert. Wenn man mit schlechtem Vakuum arbeitet, kann zwar das reine Silicium zum Teil in das Oxyd übergehen; bei gutem Vakuum ist aber dieser Effekt vollkommen zu vernachlässigen und die beiden Verbindungen sind unter allen Umständen stabil.

Als Vergleichslinien wurden Cu $K\alpha_1^{IX}$ ($\lambda = 1537{,}395$ X-E.) und Co $K\alpha_1^{VIII}$ ($\lambda = 1785{,}29$ X-E.) benutzt. Die letztere wurde durch Einreiben von metallischem Kobalt auf die Kupferantikathode erhalten. Um sichere Ergebnisse zu bekommen, wurden beide Bezugslinien an jedem Film eingelegt. Das photographische Material war Eastman Positivfilm.

Ergebnisse. Ein Bild des allgemeinen Aussehens der Spektren gibt Fig. 1. (Die Drehung der Kassette erklärt, daß die starke Schwärzung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts bei den länger exponierten Filmen eine plötzliche Grenze gegen längere Wellenlängen hat.) Das Auflösungsvermögen scheint größer zu sein als bei der Verwendung ebener Kristalle. Eine Erklärung dafür ist, daß ein kleiner Defekt der Kristallfläche bei gebogenem Kristall keinen großen Einfluß hat, weil man eine so große Fläche benutzt. Derselbe Defekt sollte vielleicht bei einem ebenen Kristall eine erhebliche Störung ergeben, wenigstens bei großen Glanzwinkeln. Die Dublettstruktur von $K\alpha_3$ tritt besonders bei reinem Silicium aber auch bei SiC schön hervor. Dies dürfte sowohl aus Fig. 1 als auch aus der photometrischen Registrierung in Fig. 3 hervorgehen. Auch bei SiO_2 scheint $K\alpha_3$ Struktur zu haben,

obgleich die Auflösung nicht ausreicht, um die Linie in die Komponenten zu zerlegen. Hier ist das geschätzte Intensitätsmaximum gemessen worden.

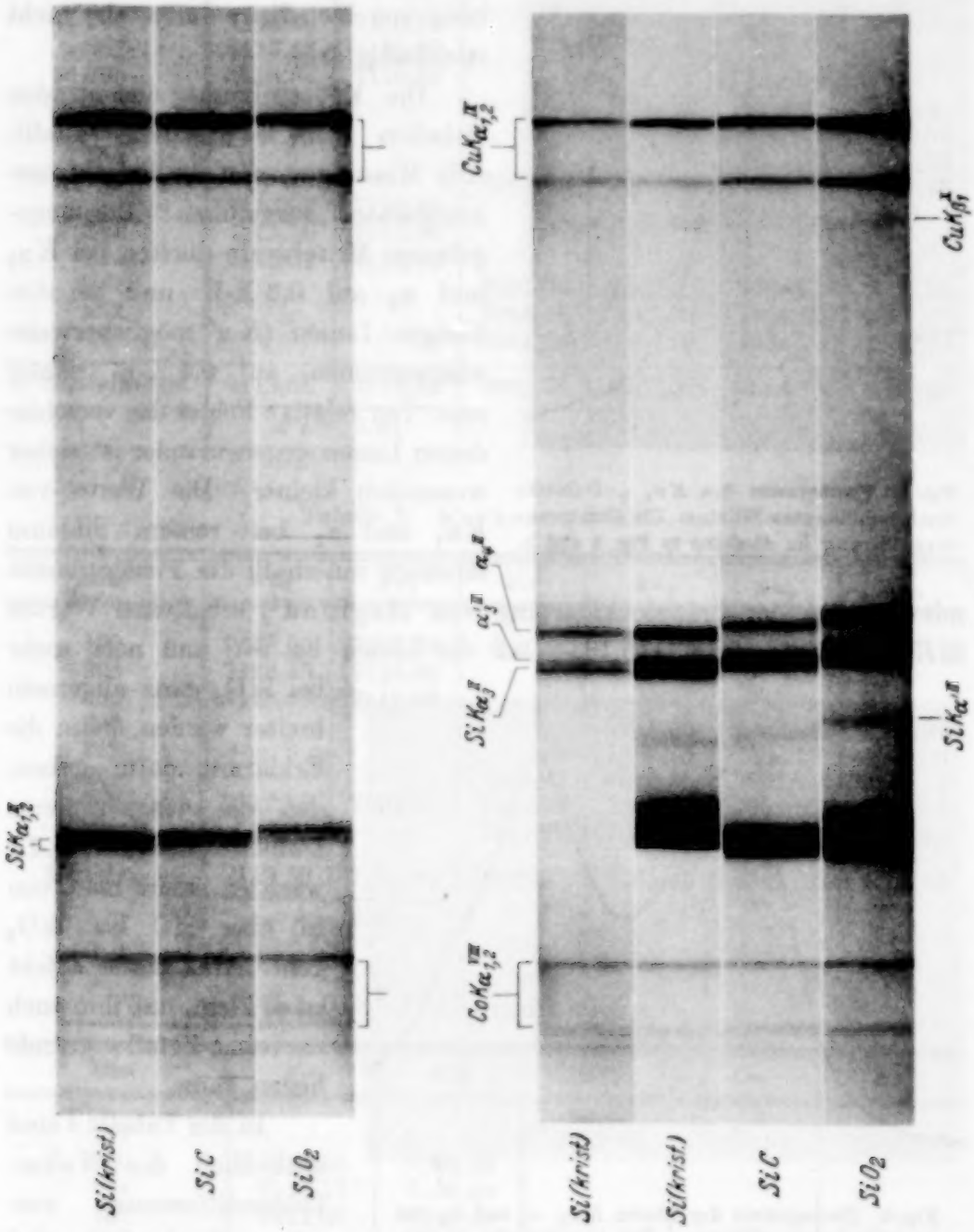


Fig. 1.

Nach Deodhar[1]) sollten bei reinem Silicium sowohl $K\alpha'$ als auch $K\alpha_4$ Dublette sein. Die vorliegende Untersuchung hat dies nicht bestätigen können. Auch Ford[2]) hat ohne Erfolg nach dieser Struktur gesucht. Mit

[1]) G. B. Deodhar, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 633, 1931. — [2]) O. R. Ford, Phys. Rev. **41**, 577, 1932.

der in dieser Untersuchung benutzten großen Dispersion sollte eine Struktur mit von Deodhar angegebenen Dublettabständen unzweifelhaft hervorgetreten sein. Die erwähnte Behauptung von Deodhar dürfte also nicht stichhaltig sein.

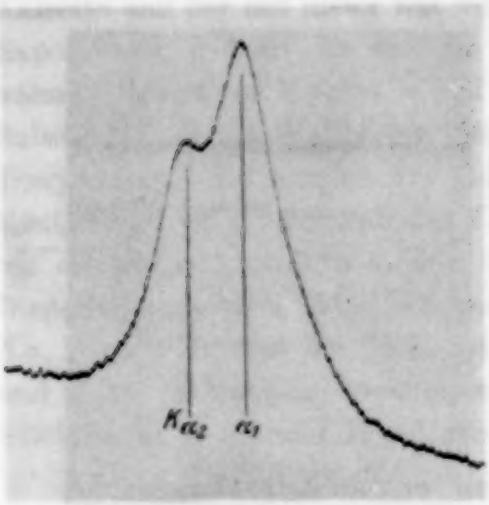


Fig. 2. Photogramm des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts von kristallisiertem Silicium. Die Abszissenvergrößerung ist dieselbe in Fig. 2 und 3.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Alle Messungen sind im Projektionskomparator ausgeführt. Die angegebenen Mittelwerte dürften bei $K\alpha_1$ und α_2 auf 0,3 X-E. und bei den übrigen Linien ($K\alpha'$ möglicherweise ausgenommen) auf 0,4 X-E. richtig sein. Der relative Fehler der verschiedenen Linien gegeneinander ist sicher wesentlich kleiner. Die Werte von $K\alpha_1$ und α_2 bei reinem Silicium stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den bei der Präzisionsmessung von Haglund[1]) erhaltenen Werten Si $K\alpha_1$: 7110,66; α_2: 7113,18. Daß die Linien bei SiC und noch mehr bei SiO_2 ganz allgemein breiter werden, kann die Erklärung dafür geben, daß die ausgemessenen Dublettabstände $\Delta\lambda$ wachsen, wenn man von Si über SiC bis SiO_2 geht. Aber dieser Effekt ist so klein, daß ihm auch ein reiner Zufall zugrunde liegen kann.

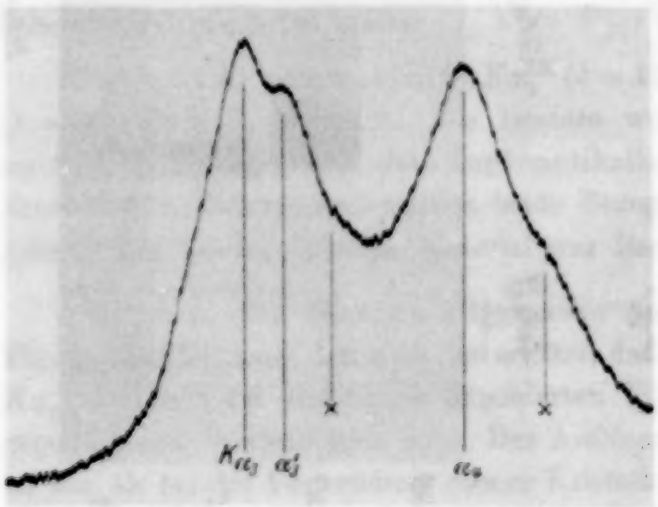


Fig. 3. Photogramm der Linien $K\alpha_3$, α_3' und α_4 von kristallisiertem Silicium. Bei × schwache Andeutungen der entsprechenden Oxydlinien.

In der Tabelle 4 sind schließlich die Wellenlängendifferenzen zwischen Karborund SiC bzw. Siliciumdioxyd SiO_2 und reinem Silicium für die verschiedenen Linien angegeben, sowie auch die entsprechenden Voltdifferenzen. Wo frühere Messungen vorliegen, ist

[1]) Ph. Haglund, ZS. f. Phys. **94**, 369, 1935.

Tabelle 1. Kristallisiertes Silicium.

Film	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_3'$	$K\alpha_4$
201	7113,36	7110,95				
202	7113,46	7111,02				
205	7113,31	7110,89				
209				7067,02	7064,89	7057,31
215				7067,10	7064,89	7057,35
218				7067 08	7064,88	7057,33
220			7084,99	7067,16	7064,78	7057,46
222	7113,32	7110,89				
223	7113,36	7110,92				
224	7113,32	7110,86				
231			7084,66	7067,01	7064,63	7057,38
232			7084,56	7067,02	7064,53	7057,45
233			7084,89	7067,08	7064,70	7057,49
Mittelwerte	7113,36	7110,92	7084,78	7067,07	7064,76	7057,40
	$\Delta\lambda = 2{,}44$					

Tabelle 2. Karborund SiC.

Film	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_3'$	$K\alpha_4$
199	7112,55	7109,99				
203	7112,45	7110,00				
206	7112,60	7110,08				
208				7065,50	7063,06	7055,94
212				7065,38	7063,16	7055,90
228			7083,25	7065,36	7063,01	7055,77
229	7112,38	7109,91	7082,90	7065,21	7062,82	7055,67
230			7082,99	7065,32	7063,01	7055,81
Mittelwerte	7112,50	7110,00	7083,05	7065,35	7063,01	7055,82
	$\Delta\lambda = 2{,}50$					

Tabelle 3. Siliciumdioxyd SiO_2.

Film	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$
197			7079,83	7062,64	7053,39
200	7111,05	7108,53			
204	7111,17	7108,50			
207	7111,00	7108,48			
213				7062,60	7053,39
221			7079,88	7062,73	7053,46
226	7111,00	7108,48			
227			7079,71	7062,72	7053,35
Mittelwerte	7111,06	7108,50	7079,81	7062,67	7053,40
	$\Delta\lambda = 2{,}56$				

Tabelle 4.

	Die Verschiebungen bei SiC		Die Verschiebungen bei SiO_2	
	$\delta\lambda$ in X-E.	δV in Volt	$\delta\lambda$ in X-E.	δV in Volt
$K\alpha_1\alpha_2$	0,89	0,22	2,36	0,58
α'	1,73	0,43	4,97	1,22
α_3	1,72	0,43	(4,40)	(1,09)
α_3'	1,75	0,43	—	—
α_4	1,58	0,39	4,00	0,99

die Übereinstimmung befriedigend (siehe die oben angeführten Arbeiten von Bäcklin und Johnson). Die Verschiebungen sind durchgehend wesentlich kleiner bei SiC als bei SiO_2. Für beide Verbindungen gilt, daß die Verschiebungen der Funkenlinien die des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts erheblich übertreffen. Die Linie $K\alpha_3$ (bzw. die Liniengruppe $K\alpha_3$ und α_3') verschiebt sich ein wenig mehr als $K\alpha_4$. Das ist ganz analog dem Ergebnis von Carlsson (l. c.) an Aluminium. Die allergrößte Verschiebung ist endlich bei $K\alpha'$ vorhanden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, möchte ich meinen besten Dank sagen, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für sein stetiges Interesse daran.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1935.

Viskositätsbanden in magnetischen Spektren.

Von **O. Veletzkaia** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1935.)

Die Prüfung der Formeln von Arkadiew für die Spektralbanden der elastischen Permeabilität μ gibt eine gute Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Kurven. Sie gestattet eine Reihe von neuen Konstanten der magnetischen Viskosität zu ermitteln.

In dem Bereiche der zentimeterlangen Wellen fand seinerzeit Arkadiew[1]) die Absorptionsstreifen in dem magnetischen Spektrum μ_k/λ von Eisen- und Nickeldrähten. Seitdem sind über 30 Arbeiten über die magnetischen Spektren, d. h. über die Abhängigkeit der verschiedenen Arten der Permeabilität von der Frequenz oder von der Periode des magnetischen Wechselfeldes erschienen (Gans und Loyarte, Israel, Sokolow, Malov, Volkova, Kreielsheimer u. a.). Die Untersuchungen auf dem Gebiete der dezimeterlangen Wellen der letzten Jahre bestätigen[2]) das von Arkadiew gefundene schnelle Sinken der Permeabilität μ_k und μ_n in dem

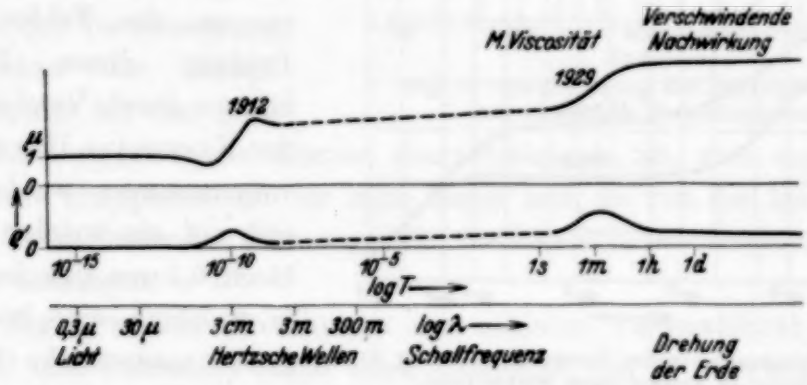


Fig. 1. Allgemeines Schema des magnetischen Spektrums nach letzten Angaben (nach Arkadiew).

Bereiche der zentimeterlangen und dezimeterlangen Wellen. Aus den Kurven der magnetischen Nachwirkung von Ewing[3]) hat Arkadiew das Bild des magnetischen Spektrums des Eisens mit starker magnetischer Viskosität[4]) auf dem Gebiete der Perioden von einigen Sekunden berechnet. Diese beiden Spektralgebiete sind in Fig. 1 dargestellt, wo das von Arka-

[1]) W. Arkadiew, Journ. Russ. Phys. Ges. **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919; **81**, 649, 1926; Phys. Rev. **43**, 671, 1933; C. R. Leningrad 1935, II, S. 204. — [2]) J. B. Hoag u. H. Jones, Phys. Rev. **42**, 571, 1932; G. Potapenko u. R. Saenger, Naturwissensch. **21**, 818, 1933. — [3]) J. A. Ewing, Proc. Roy. Soc. London (A) 1889; Magnet. Ind. Iron, Fig. 58, 1892. — [4]) W. Arkadiew, Festschr. d. Moskauer Magnetischen (J. Cl. Maxwell) Laborat. 54, 1929—31.

diew im Jahre 1929 vorgeschlagene allgemeine Schema der magnetischen Spektren wiedergegeben ist. Wir sehen hier eine Permeabilitätsstufe im Bereich der zentimeterlangen Wellen und eine zweite Permeabilitätsstufe bei Perioden der Größenordnung von Sekunden.

Die experimentellen Untersuchungen der letzten Jahre bestätigen auch diesen zweiten Streifen, den Arkadiew auf Grund einfacher theoretischer Erwägungen, die von ihm im Jahre 1931[1]) eingehend dargestellt wurden, berechnet hat. Die Theorie von Arkadiew führt zu folgenden Ausdrücken für die elastische oder die konservative Permeabilität μ und für die viskose oder konsumptive Permeabilität ϱ':

$$\mu = m + m_1 \frac{1}{1+\nu^2} \quad \text{und} \quad \varrho' = \varrho'_0 + m_1 \frac{\nu}{1+\nu^2}.$$

Hier ist $\nu = \frac{N}{N_u} = \frac{\omega}{\omega_u}$ die relative Frequenz des äußeren Feldes, N_u die charakteristische Frequenz für das gegebene ferromagnetische Material, m seine Permeabilität bei Hochfrequenz und $m_1 = \mu_\infty - m$ die Höhe der Stufe beim Übergang zu langsamen Änderungen des Feldes. Die Prüfung dieser Formeln könnte durch Vergleich mit den Kurven von Hermann[2]) vorgenommen werden, die sich auf ein weiches Eisenblech, 0,3 mm dick, beziehen, in welchem eine besonders große magnetische Viskosität zufällig gefunden wurde.

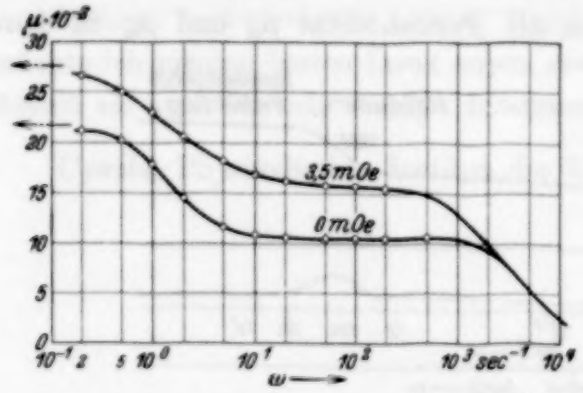


Fig. 2. Frequenzgang der Permeabilität einer Art des weichen Eisens (nach Hermann).

Diese Kurven sind in Fig. 2 wiedergegeben; die Stufe links ist durch die Viskosität bedingt und das Sinken nach rechts stellt die Hautwirkung dar. Wir nehmen sie in der von Hermann selbst aus den unmittelbar erhaltenen Kurven umgestalteten Form.

In der Arbeit von Hermann sind zwei Kurven der Permeabilität in Abhängigkeit von der Frequenz für Feldstärken von 0 und von 3,5 Milliørsted angeführt. Wir interessieren uns lediglich für den ersten Abfall der Permeabilität bei kleineren Frequenzen, welcher von der magnetischen Viskosität abhängt. Für die Kurve 0 Milliørsted erhielt ich durch Probieren

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **72**, 116, 1931. — [2]) P. C. Hermann, ebenda **84**, 565, 1933.

die Werte der Parameter ω_u, m und m_1. Nach Einsetzen dieser Parameter in die Formel

$$\mu = m + m_1 \frac{1}{1 + \nu^2}$$

wurden die Werte μ berechnet, die als Kreise in die Versuchskurve von Hermann (Fig. 2) eingetragen sind. Wie ersichtlich, fallen alle durch Rechnung ermittelten Punkte mit der Kurve von Hermann zusammen. Es zeigte sich, daß die zweite Kurve von Hermann aus drei elementaren Kurven von derselben Art besteht, die verschiedene Werte von ω_u und gleiche Werte von m_1 aufweisen. Somit läßt sich diese Kurve aus der Formel berechnen

$$\mu = m + \sum \frac{m_1}{1 + \nu^2}.$$

Die so ermittelten Punkte fallen ebenfalls mit der Versuchskurve zusammen (Fig. 2). Die Rechnung beruht auf der Voraussetzung, daß neben der Hauptfrequenz, die für den gegebenen ferromagnetischen Körper charakteristisch ist, sich auch andere Frequenzen gruppieren, die ihr nahe liegen und die von der bei stärkeren Feldern hervortretenden Inhomogenität des betreffenden ferromagnetischen Körpers abhängen.

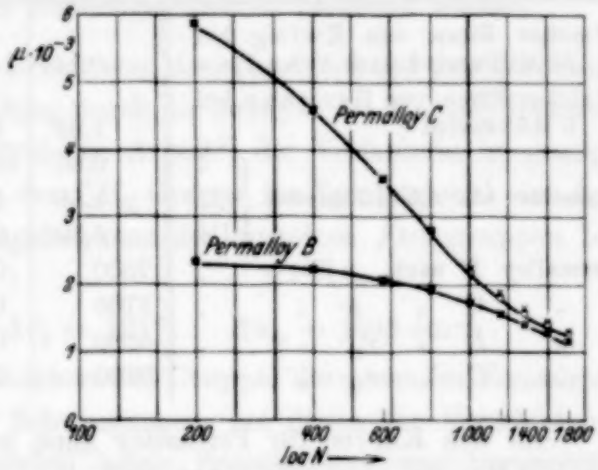


Fig. 3. Frequenzgang der Permeabilität von verschiedenen Permalloysorten.

In Fig. 3 werden die Kurven der initialen Permeabilität von Permalloy B und Permalloy C aus einer Übersicht von v. Auwers[1]) wiedergegeben. Er schreibt ihren Abfall den spezifischen Eigenschaften des Materials zu. Ich habe diese Kurven umgestaltet und längs der Abszissenachse statt der Frequenzen ihre Logarithmen aufgetragen. Nach der Ermittlung der Parameter fielen die durch Rechnung gefundenen Punkte (Kreise in Fig. 3) mit der Versuchskurve zusammen. Da es mir nicht bekannt war, nach welcher Methode die letzteren Kurven erhalten worden sind, so konnte man annehmen, daß sie die Amplitudenpermeabilität

$$r_m = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2}$$

darstellen. Unter der Voraussetzung, daß das Maß der quasistatischen Hysteresiswärme ϱ'_0 sehr klein ist, wurden die Kurven von v. Auwers auch für diesen Fall analysiert. Die unter Zugrundelegung dieser Annahme

[1]) O. v. Auwers, Naturwissensch. **20**, 257, 1932.

ermittelten Parameter ergeben die berechneten elementaren Kurven, die in Fig. 3 mit Kreuzen bezeichnet sind. Sie fallen nicht so gut mit den Versuchskurven zusammen wie das bei der Annahme der Fall ist, daß die Kurven von v. Auwers sich auf μ beziehen. In der nachstehenden Tabelle sind die ermittelten Parameter zusammengefaßt.

Tabelle 1. Konstanten der magnetischen Viskosität verschiedener Materialien.

Material		ω_u sec^{-1}	T_u sec	m_1	m	μ_∞
Weiches Eisen von Ewing bei 35 Milliørsted nach Arkadiew		0,143	44,0	98	126	224
Weiches Eisen von Hermann bei 0 Milliørsted		1,58	4,00	1061	1045	2106
Dasselbe bei 3,5 Milliørsted	I	0,60	10,50	374	1545	2667
	II	1,58	4,00	374		
	III	6,50	0,97	374		
Permalloy B nach μ-Kurve		7500	0,000 83	1890	556	2446
„ C „ μ- „		3700	0,001 67	5780	667	6447
„ B „ r_m- „		5500	0,001 13	1890	556	2446
„ C „ r_m- „		2400	0,002 63	6220	278	6498

Auf den Kurven für Permalloy kann man nicht die Entstehung der Hautwirkung ersehen, die auf den Kurven von Hermann so deutlich ist. Die Form, die Dicke und die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Permalloyproben waren nicht angegeben. Darum war es unmöglich, auf den Permalloykurven die Stelle des Anfangs der Hautwirkung aufzufinden; die in der Tabelle für Permalloy angegebenen Konstanten haben nur eine begrenzte Bedeutung.

Vorliegende Notiz liefert eine erste Gegenüberstellung der Theorie der magnetischen Viskositätsbanden mit dem vorhandenen Versuchsmaterial. Weitere experimentelle Arbeiten mit exakteren und vollständigeren Angaben der Versuchsbedingungen werden einen genaueren Vergleich der Theorie mit dem Experiment zulassen.

Zur Zeit werden Versuche unternommen, um die kompliziertere Kurve, z. B. für 3,5 Milliørsted, in eine Reihe von Kurven mit unendlich kleinen m_1 und mit in einem gewissen Frequenzbereich kontinuierlich verteilten ω_u zu zerlegen.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. Dr. W. Arkadiew meinen innigsten Dank für die Anregung und Leitung der Arbeit aus.

Moskau, J. Cl. Maxwell-Laboratorium der Universität, Mai 1935.

Über die Polarisation der Raman-Strahlung in p-, m- und o-Xylol.

Von **W. Czapska Narkiewicz** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1935.)

Es wurde der Depolarisationsgrad der einzelnen Raman-Linien vom Para-, Meta- und Ortho-Xylol bestimmt. Mit Hilfe der erhaltenen Zahlen und der von Hanle gefundenen Schätzung des Umkehrkoeffizienten konnte für die erwähnten Raman-Linien Streuungscharakter bestimmt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Charakter der durch isomere Moleküle erzeugten Streustrahlung durch die Analyse der Raman-Spektren näher zu erforschen. In der früheren Arbeit[1]) der Verfasserin ist gezeigt worden, daß die Verschiebung der CH_3-Gruppe im Xylolmolekül eine Änderung der Raman-Schwingungsfrequenz der einzelnen Atomgruppen bedingen kann, zum Beispiel:

$$\Delta\nu_p = 1202; \quad \Delta\nu_o = 1217; \quad \Delta\nu_m = 1245\ \text{cm}^{-1}$$

(die Schwingungen der aromatischen CH-Gruppe, die nicht im Benzolring auftritt). Es gibt aber auch Schwingungen, bei denen die Verschiebung der CH Gruppe im Xylolmolekül keine Frequenzänderung hervorruft; zu diesen gehören die Frequenzen $\Delta\nu = 1597$ der Gruppe C=C und $\Delta\nu = 1371$.

Bei optischen Untersuchungen gelang es Stuart[2]), die Polarisationsellipsoide für Para-, Meta- und Ortho-Xylol zu konstruieren. In diesen Isomeren sind die durch die Verschiebung der CH_3-Gruppe bedingten Unterschiede in der Polarisierbarkeit deutlich ausgeprägt. Diese Methode gibt jedoch, so wie der Kerr-Effekt, nur eine allgemeine Charakteristik der Polarisierbarkeit und erlaubt nicht, die Rolle der einzelnen Atomgruppen getrennt zu untersuchen. Diese Möglichkeit konnte sich jedoch in solchen Erscheinungen darbieten, in welchen die Eigenschaften der einzelnen Gruppen differenzierbar sind. Eine solche Erscheinung tritt im Raman-Effekt auf.

Die aus der Untersuchung der Raman-Spektren erhaltenen Schwingungsfrequenzen sind sowohl durch die Masse der schwingenden Gruppen, als auch durch den Charakter der Bindung innerhalb des Moleküls bedingt. Die Analyse der erhaltenen Schwingungswerte und ihr Vergleich mit den-

[1]) W. Czapska, C. R. **189**, 32, 1929; Acta Phys. Polonica **4**, 193, 1929. — [2]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. Phys. **80**, 107—124, 1933; H. A. Stuart, Molekülstruktur 1934, S. 227.

jenigen anderer Verbindungen erlaubt es, die einzelnen Frequenzen der Schwingungen entsprechenden Gruppen zuzuordnen und in gewissen Fällen zu entscheiden, ob bei ihnen Valenz- oder Deformationsschwingungen (nach der Nomenklatur von Kohlrausch) vorliegen.

Ein weiterer Schritt wäre die Charakteristik der Symmetrie der Schwingungen und des Streuungstypus [im Sinne der Theorie von Placzek[1])] zu bestimmen. Eine einfache theoretische Überlegung[2]) zeigt, daß man aus dem Depolarisationsgrad der Raman-Linien auf die Symmetrie bzw. Antisymmetrie der entsprechenden Schwingungen schließen kann. Gewisse Schlußfolgerungen über den Charakter der Streustrahlung kann man in Anlehnung an die Theorie von Placzek ziehen. Diese ergibt, auf eine Schar von frei rotierenden Molekülen angewendet, daß die Gesamtenergie J des beim Raman-Übergang $k \to n$ (d. h. beim Übergang vom Zustand k zu n) gestreuten Lichtes durch die Formel

$$J_{kn} = J_0 Q_n = J_0 \frac{2^7 \pi^5}{8 \lambda'^4} G_{kn} \tag{1}$$

gegeben ist, wo J_0 die Intensität der einfallenden Strahlung bedeutet und Q_{kn} von Placzek als der Streuquerschnitt bezeichnet wird. (Q_{kn} hat die Dimensionen einer Fläche.) Die Größe G wird von Placzek additiv in drei voneinander unabhängige Teilquerschnitte zerlegt:

$$G_{kn} = G^0_{kn} + G^s_{kn} + G^a_{kn}, \tag{2}$$

die der Spurstreuung G^0_{kn}, der symmetrischen Komponente G^s_{kn} und der antisymmetrischen Komponente G_{kn} des Polarisationstensors entsprechen und mit denen die Querschnitte der elektrischen Dipol-, der elektrischen Quadrupol- und der magnetischen Dipolstreuung verbunden sind.

Auf welche Weise die Größen G_{kn} mit den auf experimentellem Wege meßbaren Werten zusammenhängen, wurde von Placzek in allgemeiner Form festgestellt. Und zwar haben die den Depolarisationsgrad ϱ_n des natürlichen Lichtes und den Umkehrkoeffizient P der Zirkularpolarisation bestimmenden Gleichungen folgende Form:

$$\varrho_n = \frac{6 G^s_{kn} + 10 G^a_{kn}}{10 G^0_{kn} + 7 G^s_{kn} + 5 G^a_{kn}}, \tag{3}$$

$$P = \frac{6 G^a}{10 G^0_{kn} + G^s_{kn} + 5 G^a_{kn}}\ ^3). \tag{4}$$

---

[1]) G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1934. — [2]) J. Cabannes, Ann. de phys. **18**, 285, 1932. — [3]) Diese Gleichung entspricht dem Fall, wenn der Winkel φ zwischen Einfallsrichtung der zustreuenden Strahlung und der Beobachtungsrichtung gleich Null ist.

Um G^0_{kn}, G^s_{kn} und G^a_{kn} zu bestimmen, muß man noch eine Gleichung haben. Als solche könnte die formelmäßig ausgedrückte Abhängigkeit der Streustrahlungsenergie von den Streuquerschnitten gelten:

$$J = J_0 \frac{2^7 \pi^5}{9 \lambda'^4} (G^0_{kn} + G^s_{kn} + G^a_{kn}).$$

Da derartige Messungen nicht ausgeführt wurden, beschränkte man sich in der vorliegenden Arbeit auf die Bestimmung der Quotienten G^0/G^s, G^s/G^a, G^0/G^a aus den Gleichungen (3) und (4), was den Charakter der Streustrahlung fast für alle einzelnen Schwingungen zu bestimmen erlaubte.

Der Wert für ϱ_n wurde auf experimentellem Wege gefunden, indem das Intensitätsverhältnis zweier zueinander senkrechten Komponenten der Streustrahlung jeder einzelnen Raman-Linie bestimmt wurde.

Die Schätzung der Umkehrkoeffizienten P für zirkular polarisiertes Licht wurde der Arbeit von Hanle[1]) entnommen.

Wenn ϱ_n gegeben ist, kann man unter gewissen Voraussetzungen einen der Quotienten G^0/G^s, G^s/G^a, G^0/G^a und auch den Koeffizienten P als Funktion von ϱ_n ausdrücken.

Je nach der Art der Streuung können folgende Spezialfälle vorliegen:

1. $G^0 \neq 0$; $G^s = 0$; $G^a = 0$. In diesem Falle hat man es mit elektrischer Dipolstreuung oder Spurstreuung zu tun und die Gleichungen (3) und (4) nehmen die Form an: $\varrho_n = 0$, $P = 0$.

2. $G^s \neq 0$; $G^a = 0$; $G^0 = 0$. Zu diesem Fall hat man elektrische Quadrupolstreuung und $\varrho_n = {}^6/_7$, $P = 6$.

3. $G^a \neq 0$; $G^0 = 0$; $G^s = 0$. Das bedeutet magnetische Dipolstreuung und man hat $\varrho_n = 2$, $P = 0$.

4. $G^0 \neq 0$; $G^s \neq 0$; $G^a = 0$. In diesem Falle findet gleichzeitig Spurstreuung und elektrische Quadrupolstreuung statt. ϱ_n und P werden durch die Gleichungen bestimmt:

$$\varrho_n = \frac{6}{10 \frac{G^0}{G^s} + 7}, \quad \frac{G^0}{G^s} = \frac{6 - 7\varrho_n}{10\varrho_n}, \quad P = \frac{\varrho_n}{1 - \varrho_n}.$$

5. $G^s \neq 0$; $G^a \neq 0$; $G^0 = 0$. Wir haben es mit elektrischer Quadrupol- und magnetischer Dipolstreuung zu tun, während die Spurstreuung gar nicht auftritt. In diesem Falle hat man:

$$\varrho_n = \frac{6 \frac{G^s}{G^a} + 10}{7 \frac{G^s}{G^a} + 5}, \quad \frac{G^s}{G^a} = \frac{10 - 5\varrho_n}{7\varrho_n - 6}, \quad P = \frac{6 - 3\varrho_n}{3\varrho_n - 2}.$$

[1]) W. Hanle, Ann. d. Phys. **15**, 345, 1932.

6. $G^0 \neq 0$; $G^a \neq 0$; $G^s = 0$. Hier endlich tritt Spurstreuung und magnetische Dipolstreuung auf:

$$\varrho_n = \frac{2\frac{G^a}{G^0}}{2 + \frac{G^a}{G^0}}, \quad \frac{G^a}{G^0} = \frac{2\varrho_n}{2 - \varrho_n}, \quad P = 0.$$

Die auf diese Weise berechneten P-Werte für gegebene ϱ_n-Werte vergleicht man mit den Ergebnissen von Hanle und die für einen der sechs aufgezählten Fälle erhaltene Übereinstimmung bietet einen Anhaltspunkt für die Charakteristik der Streuung, die für die gegebene Schwingung vorliegt. Nicht für jede Raman-Linie konnte eine derartige Charakteristik durchgeführt werden. Für manche Linien wurde in keinem der sechs erwähnten Fälle Übereinstimmung mit Hanles Ergebnissen gefunden. Dies kann teilweise dadurch erklärt werden, daß einerseits meine Berechnungen in gewissen Fällen mit einem gewissen Fehler behaftet, andererseits aber die Ergebnisse von Hanle nur angenähert gültig sind, da sie nicht zahlenmäßig ausgedrückt sind. Die Mehrzahl der Schwingungen ließ sich jedoch einer der sechs erwähnten Streuungsarten zuordnen, was einen neuen Beitrag zur Schwingungsanalyse des Xylolmoleküls bedeuten kann.

Experimentelles. Die angewandte Methode bestand hauptsächlich im folgenden. Die zu untersuchende, in einem würfelförmigen Glasgefäß B befindliche Substanz wurde mit dem Licht einer Hg-Lampe L (Fig. 1) mittels eines Objektivs A (Ernostar 1 : 1,8), das ein fast paralleles Lichtbündel ergab, bestrahlt. Das senkrecht zur einfallenden Strahlung austretende Streulicht wurde nach Passieren einer kleinen Blendenöffnung C mittels eines Wollastonschen Prismas W, in zwei zueinander in senkrechten Richtungen linear polarisierte praktisch parallele Strahlen zerlegt, die mittels eines Objektivs D (Quinar 1 : 2) auf den Spalt eines Spektrographen von Fuess, S, dessen Dispersion ungefähr 23 Å/mm betrug, geworfen wurden. Auf der photographischen Platte erhielt man auf diese Weise zwei Raman-Spektren, von denen in einem der elektrische Vektor vertikal und in dem anderen horizontal gerichtet war. Zwecks Berechnung der Intensitäten der Raman-Linien wurde auf jeder Platte das kontinuierliche Spektrum durch einen Zeissschen Stufenabschwächer von bekannter Durchlässigkeit mitaufgenommen.

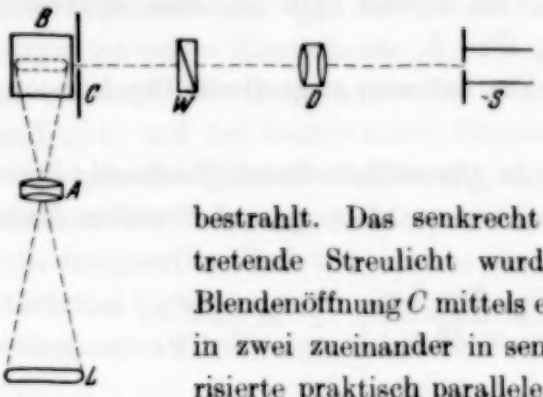


Fig. 1.

Auf Grund der von den Intensitätsmarken und den Raman-Spektren erhaltenen Mikrophotometerkurven wurden Schwärzungskurven für jede im Raman-Spektrum auftretende Wellenlänge einzeln konstruiert, und auf diese Weise wurden die relativen Intensitäten der Raman-Linien $J\sigma$ und $J\pi$, wo $J\sigma$ die Intensität der horizontalen, $J\pi$ diejenige der vertikalen Vektorkomponente bedeutet, bestimmt.

Der Quotient $\varrho_n = J\sigma/J\pi$ ergibt den Depolarisationsgrad.

Das linear polarisierte Licht wird beim Auffallen auf das Prisma in verschiedenem Grade abgeschwächt, je nach der Lage des elektrischen Vektors, und zwar wird das vertikal polarisierte Licht stärker reflektiert, infolgedessen ist die Intensität dieser Komponente im Raman-Spektrum abgeschwächt. Um den wirklichen Wert von ϱ_n zu berechnen, muß eine Korrektur vorgenommen werden, die auf folgende Weise ermittelt wurde.

Mit Hilfe desselben optischen Systems, das in Fig. 1 dargestellt ist, wurde das von einem Blatt weißen Papiers diffus reflektierte Spektrum der Bogenlampe L photographiert. Das Papierblatt war in dem Gefäß angebracht, in welchem sich die zu untersuchende Substanz befand, unter einem Winkel $\varphi = 10^0$ zur Einfallsrichtung der Strahlung. Wie aus den Messungen von Woronkoff und Pokrowski[1]) hervorgeht, kann bei diesen Versuchsbedingungen das Licht höchstens bis auf 2% polarisiert sein. Das hieraus berechnete Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten jeder Hg-Linie erlaubt die prozentuelle relative Abschwächung einer der Komponenten der Streustrahlung zu bestimmen. Die Messungen haben gezeigt, daß diese Abschwächung für das angewandte optische System 30% beträgt.

Der durch die nicht exakte Parallelität der Strahlungskomponenten bedingte Fehler kann hier vollständig außer Acht gelassen werden. [Cabannes[2]), der Lichtbündel von der Divergenz $^1/_6$ anwandte, schätzt die daraus folgende Korrektur auf 0,003%. Für die 6 cm betragende Tiefe der beleuchteten Substanz beträgt die Korrektur 0,002%. Das ergibt zusammen nur 0,005%. Da bei der Messung von ϱ_n im Mittel eine Genauigkeit von 10% erzielt wird, ist es klar, daß der durch die Divergenz bedingte Fehler unberücksichtigt bleiben kann.]

Es muß bemerkt werden, daß die auf den Platten erhaltenen Raman-Spektren einen ziemlich starken kontinuierlichen Hintergrund aufwiesen, der teilweise durch die durch die Hg-Linie 4047 Å erregte Fluoreszenz

---

[1]) S. P. Woronkoff u. G. T. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924. — [2]) J. Cabannes, Mesures précises de la fréquence de la dépolarisation des raies Ramaniennes. Réunion de l'Institut d'Optique 1932, S. 15.

bedingt war. Dieser Hintergrund machte es unmöglich, die Intensität der Raman-Linien zu bestimmen, die sich beinahe gar nicht vom Hintergrund abhoben. Um die Fluoreszenz auszulöschen, wurde dem zu untersuchenden Xylol 1 bis 2% Meta-dichlorobenzol zugesetzt, das den kurzwelligen Teil des Spektrums absorbierte. Infolgedessen wurden auf den Aufnahmen nur im Spektralbereich von $\lambda = 4358$ bis 4916 Å Raman-Spektren erhalten. Selbstverständlich wurde das durch die Linie $\lambda = 4047$ Å erregte, in diesem Gebiet befindliche Raman-Spektrum bedeutend abgeschwächt, doch das Intensitätsverhältnis der π- und σ-Komponenten blieb unverändert.

Die Expositionszeit betrug 24 Stunden bei einem Lampenstrom von 20 Amp. Es wurden Opta-Platten von Lumière angewendet.

Ergebnisse. Alle Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Schwingungsfrequenzen der Raman-Linien des Para-, Meta- und Ortho-Xylols abgegeben.

In der zweiten Spalte befinden sich die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte des Depolarisationsgrades ϱ_n für die Raman-Linien von einzelnen Xylolisomeren.

Die dritte Spalte enthält die mittels der Mikrophotometermessungen ermittelten Intensitätswerte in einer Skale von 1 bis 10.

In der vierten Spalte ist der Symmetriecharakter der einzelnen Raman-Schwingungen aufgeführt.

Die fünfte Spalte gibt den Charakter des von Hanle gefundenen Umkehrkoeffizienten P an unter der Annahme, daß der Winkel φ zwischen Einfalls- und Beobachtungsrichtung der Streustrahlung gleich Null ist. (P drückt das Verhältnis der „verkehrt" zur „richtig" polarisierten Intensität aus.)

Die sechste Spalte enthält die Annahmen, bei denen der in der siebenten Spalte angegebene Zahlenwert mit Hilfe von Formel (4) berechnet wurde.

Die achte Spalte gibt den Streuungstypus an, dem die gegebene Schwingungsfrequenz auf Grund der oben angeführten Betrachtungen zugeschrieben werden kann.

In der neunten und zehnten Spalte befinden sich die Quotienten G^0/G^s oder G^s/G^a

Die elfte Spalte gibt die Zugehörigkeit der für die bestimmten Schwingungen verantwortlichen Atomgruppen und ihren Bindungs- und Schwingungscharakter.

Auf Grund der in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse kann man einige allgemeine Schlüsse ziehen. Vor allem wird die allgemein bemerkte Tatsache bestätigt, daß die Linien von derselben Schwingungs-

Tabelle 1.

1	2			3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Delta\nu$	ϱ_n o	p	m	J	Symmetrie der Schwingung	P (Hanle)	Streuung (Annahme)	P (berechnet)	Streuung (Ergebnis)	G^0/G^s	G^s/G^a	Entramolekulare Bindung
256	1,00			4		—	—	—	—	—	—	—
311		1,12		7		v	$G_0 = 0$	1,94	$G^s + G^a$		2,40	—
457		0,48		5	symmetrisch	—	—	—	—	—	—	—
503	0,85			3	antisymmetrisch	—	—	—	—	—	—	—
578	0,68			4	symmetrisch	—	—	—	—	—	—	—
643		0,80		3, 5	?	r (st)	$G^a = 0$	4,00	?			
643		0,80		3, 5	?	r (st)	$G^0 = 0$	9,00	?			
724			0,26	10	symmetrisch	r	$G^a = 0$	0,35	$G^0 + G^s$	1,60		—
734	0,13			10	„	r	$G^a = 0$	0,15	$G^0 + G^s$	3,90		—
825		0,14		10	„	r	$G^a = 0$	0,16	$G^0 + G^s$	3,60		—
998			0,18	9	„	r (st)	$G^a = 0$	0,22	$G^0 + G^s$	2,63		C—H
1055	0,29			4	„	—	—	—	—	—	—	—
1202		0,22		6	„	r (sch)	$G^a = 0$	0,28	$G^0 + G^s$	2,00		C—H arom., deform.
1217	0,33			4	„	r (sch)	$G^a = 0$	0,50	$G^0 + G^s$	1,12		C—H arom.
1245			0,41		„	r (sch)	$G^a = 0$	0,70	$G^0 + G^s$	0,76		C—H arom.
1371	0,73	0,68	0,69	2, 3, 5	„	v	$G^a = 0$	2,33	$G^0 + G^s$	0,15		—
1450		0,79			?	r	$G^a = 0$	3,76	?	0,06		C—H alif., deform.
1597	1,00	0,85	0,90	2, 3, 5	antisymmetrisch	v (st)	$G^0 = 0$ $G^a = 0$	6,00	G^s	—		C=C
2916			0,54		symmetrisch	r (st)	$G^a = 0$	1,17	?	0,41		CH_3 alif., valenz.
2920	0,39	0,44			„	r (st)	$G^a = 0$	0,70	$G^0 + G^s$	0,76		CH_3 alif., valenz.
3016		0,83			antisymmetrisch	—	—	—	—	—		—
3051	0,61	0,59			symmetrisch	r	$G^a = 0$	1,50		0,43		C—H arom., valenz.

frequenz in den verschiedenen Isomeren denselben Depolarisationsgrad aufweisen, d. h. man erhält für gleiche $\Delta\nu$-Werte denselben ϱ_n-Wert. Zweitens ersieht man, daß sich beim Übergang von einem Xylolisomer zum folgenden, die entsprechenden ϱ_n-Werte ändern. So hat man z. B. im Falle der Schwingungen der aromatischen C—H-Gruppe:

	Para-Xylol	Ortho-Xylol	Meta-Xylol
$\Delta\nu$	1202	1217	1245
ϱ_n	0,22	0,33	0,41

A. Die in der Tabelle 1 enthaltenen Zahlenwerte für ϱ_n kann man in drei Gruppen einteilen

$$\varrho_n < {}^6/_7; \quad \varrho_n = {}^6/_7; \quad \varrho_n > {}^6/_7.$$

Erste Gruppe: $\varrho_n < {}^6/_7$. Zu dieser Gruppe gehört die Mehrzahl der Raman-Linien, und zwar die Frequenzen:

$$\Delta\nu = 457,\ 578,\ 724,\ 734,\ 825,\ 998,\ 1055,\ 1202,\ 1371,\ 2916,\ 2920,\ 3027,\ 3051\ \text{cm}^{-1}.$$

Mit Hinsicht auf $\varrho_n < {}^6/_7$ entsprechen alle Frequenzen dieser Gruppe symmetrischen Schwingungen.

Für die Frequenz $\Delta\nu = 643$ und $1450\,\text{cm}^{-1}$ beträgt $\varrho_n = 0{,}80$ und 0,79. Diese Zahlen sind kleiner als ${}^6/_7$, jedoch mit Hinsicht auf den ziemlich großen Fehler, mit dem sie behaftet sind (13 und 18%), können sie sowohl in die erste, als auch in die zweite Gruppe eingeordnet werden.

Zweite Gruppe: $\varrho_n = {}^6/_7$. Hierhin gehören die Frequenzen:

$$\Delta\nu = 503,\ 1597,\ 3016\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Einreihung in diese Gruppe ist viel schwieriger, weil infolge des bei der Bestimmung von ϱ_n unvermeidlichen Fehlers schwer zu entscheiden ist, ob der erhaltene ϱ_n-Wert exakt gleich ${}^6/_7$ oder etwas größer oder kleiner als ${}^6/_7$ ist. Deshalb sei jede dieser Linien näher besprochen, um ihre Zugehörigkeit zu dieser Gruppe zu begründen.

$\Delta\nu = 503\,\text{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}85$. Das ist eine zwar schwache, aber deutliche, sowohl in der σ-, als in der π-Komponente einfache Linie, so daß der Fehler bei der Bestimmung von ϱ_n nicht groß und infolgedessen die Richtigkeit der Zuordnung ziemlich gesichert ist:

$$\Delta\nu = 1597\,\text{cm}^{-1},\ \varrho_{n_{\text{ortho}}} = 1{,}00,\ \varrho_{n_{\text{para}}} = 0{,}85,\ \varrho_{p_{\text{meta}}} = 0{,}90.$$

Für Meta- und Ortho-Xylol wurden für ϱ_n größere Werte als ${}^6/_7$ erhalten. Die Unstimmigkeit kann man dadurch erklären, daß diese Linie schwach und verwaschen ist und im Falle der π-Komponente vom Para- und Ortho-

Xylol etwas wie ein Dublett bildet. Nur in der σ-Komponente vom Meta-Xylol ist die Linie verhältnismäßig stark ausgeprägt. Der Maximalfehler beträgt ungefähr 20%. Da jedoch für alle drei Isomere ein ϱ_n-Wert erhalten wurde, der größer oder gleich $^6/_7$ ist und Simons[1]) in seiner Arbeit über die Polarisation der Raman-Linien ebenfalls für Meta-Xylol $\varrho_n = 0{,}85$ gefunden hat, so scheint die Annahme berechtigt, daß der richtige Wert von ϱ_n für diese Linie $^6/_7$ beträgt.

$\Delta\nu = 3016\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}83$. Hier treten ziemlich große Schwierigkeiten auf. Vor allem ist die Intensität dieser Linie schwach, da sie durch die Hg-Linie 4047 Å erregt wird. Außerdem fällt die Linie ins Gebiet eines starken kontinuierlichen Hintergrundes, der nicht völlig eliminiert werden konnte, was die Intensitätsschätzung erschwerte. Endlich ist die Linie die Komponente eines diffusen Dubletts, so daß die Bestimmung des Maximums ziemlich unsicher ist. Deshalb ist der gefundene Wert $\varrho_n = 0{,}83$ und die Zuordnung $\varrho_n = {}^6/_7$ nicht ganz gesichert.

Dritte Gruppe: $\varrho_n > {}^6/_7$. Diese Gruppe muß mit großer Vorsicht behandelt werden, da dieser theoretisch zwar mögliche Fall nur unter recht speziellen Bedingungen auftreten kann. Die in der Literatur angegebenen Fälle, die $\varrho_n > 1$ betreffen, haben sich bei genauerer Prüfung als unrichtig erwiesen. Deshalb sind die hier zugeordneten zwei Schwingungen mit großem Vorbehalt angegeben. Sie sind:

$\Delta\nu = 256\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 1{,}00$. Von dieser Linie kann man nicht bestimmt sagen, ob sie zu dieser oder zur vorher betrachteten Gruppe gehört. Denn obwohl $\varrho_n > {}^6/_7$ ist, kann man bei Beachtung des bei Bestimmung von ϱ_n begangenen Fehlers $\varrho_n = {}^6/_7$ annehmen. Der Fehler in diesem Falle erklärt sich teilweise dadurch, daß die besprochene Linie im Gebiet der Rotationsverbreiterung der erregenden Linie $\lambda = 4358$ Hg gelegen ist.

$\Delta\nu = 311\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 1{,}12$. Hier ist ϱ_n bedeutend größer als $^6/_7$, der Unterschied überschreitet die Fehlergrenzen. Trotzdem diese Linie sich noch im Gebiet der Rotationsverbreiterung der Linie 4358 Å befindet, kann der Fehler nicht so groß sein, denn die Raman-Linien sind, sowohl die π- als die σ-Komponente, relativ stark und deutlich ausgeprägt. Außerdem ist der Depolarisationsgrad ϱ_n für die Rotationsstruktur der erregenden Linie 4358 Å gleich $^6/_7$, d. h. nicht sehr von Eins verschieden, was bedeutet, daß die Intensitäten der π- und σ-Komponenten der Rotationsverbreiterung ungefähr gleich sind, so daß die daraufgelagerten Linien sich auf einem beinahe gleich geschwärzten Hintergrund befinden und die von der Basis zum Maximum gemessene Höhe der Raman-Linien auf der Mikrophoto-

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 186.

meterkurve ein beinahe wahres Maß ihrer Intensität sein wird. Der aus dieser Bestimmung folgende Fehler scheint nicht so groß zu sein, daß bei seiner Beachtung für den Fall $\Delta\nu = 311\ \mathrm{cm}^{-1}$, ϱ_n ungleich $^6/_7$ statt 1,12 ausfallen könnte.

Als Stütze für diese Ansicht kann das Ergebnis der Messung von Simons[1]) angeführt werden, wonach für ϱ_n der Wert von 0,90, also ebenfalls mehr als $^6/_7$ erhalten wurde.

Andererseits jedoch nähert sich nach den bisher bekannten Angaben über die Eigenfrequenzen des Xylolmoleküls keine dem Wert $\Delta\nu = 311\,\mathrm{cm}^{-1}$, was die Annahme $\varrho_n > {}^6/_7$ wenig plausibel macht.

B. Die Intensitäten der Raman-Linien. Da, wie weiter unten gezeigt werden wird, die einzelnen Raman-Linien von den Xylolisomeren drei Streuungstypen zugeordnet werden können, und zwar:

$$\begin{aligned} G^0 &\neq 0, \quad G^s \neq 0, \quad G^a = 0, \\ G^0 &= 0, \quad G^s \neq 0, \quad G^a \neq 0, \\ G^0 &= 0, \quad G^s \neq 0, \quad G^a = 0, \end{aligned}$$

so kann man sich bei Betrachtung der Linienintensitäten auf folgende vereinfachte Formeln stützen:

$$\varrho_n = \frac{6\,G^s}{10\,G^0 + 7\,G^s}, \quad G_{kn} = G^0 + G^s, \tag{5}$$

$$\varrho_n = \frac{6\,G^s + 10\,G^a}{7\,G^s + 5\,G^a}, \quad G_{kn} = G^s + G^a, \tag{6}$$

$$\varrho_n = \frac{6\,G^s}{7\,G^{a_s}}, \quad G_{kn} = G^s, \tag{7}$$

wobei:

$$J = J_0 \frac{2^7\,\pi^5}{9\,\lambda'^4} G_{kn} \tag{8}$$

ist.

Wenn nur Spurstreuung stattfindet, d. h. $G^0 \neq 0$, $G^s = 0$, $G^a = 0$ ist, so ist $\varrho_n = 0$. Bei Quadrupolstreuung nimmt ϱ_n die in Gleichung (5) angegebene Form an, wobei, wenn G^s konstant bleibt, die Verkleinerung von G^0 einen Zuwachs von ϱ_n, die Abnahme von G^s bei konstantem G^0 eine Abnahme von ϱ_n bedingt. Tatsächlich zeigt die Rechnung, daß

$$\text{I.} \quad \frac{\partial \varrho_n}{\partial G^s} < 0$$

ist, während man bei konstantem G erhält:

$$\text{II.} \quad \frac{\partial \varrho_n}{\partial G^s} > 0.$$

[1]) L. Simons, Commentationes Physico-Mathematicae **4**. 13, Helsingfors 1932.

In Hinsicht auf (8) kann man also im ersten Falle (I) sagen, daß J abnimmt, wenn ϱ_n wächst, und im zweiten (II), daß J mit ϱ_n wächst. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte für ϱ_n und J für diese Streuungstypen haben gezeigt, daß man es hier mit dem ersten Falle zu tun hat, und zwar, daß, wenn ϱ_n wächst, die Intensität der entsprechenden Linien abnimmt.

Wenn man dieselben Erwägungen auf den Fall von elektrischer Quadrupol- und magnetischer Dipolstreuung anwendet: $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a \neq 0$, so kann man wieder zwei Fälle unterscheiden:

Bei konstantem G^s wächst G^a, wenn ϱ_n zunimmt und

bei konstantem G^a nimmt G^s ab, wenn ϱ_n zunimmt, da wie vorher

$$\text{I.}\quad \frac{\partial \varrho_n}{\partial G^s} < 0, \qquad \text{II.}\quad \frac{\partial \varrho_n}{\partial G^a} > 0$$

ist.

Da bei der Streuung vom Typus $G^s \neq 0$, $G^0 = 0$, $G^a = 0$, $\varrho_n = {}^6/_7$ ist und bei der Streuung $G^0 = 0, G^s \neq 0, G^a \neq 0$, $\varrho_n > {}^6/_7$ ist, so nimmt ϱ_n bei wachsendem G^a zu und überschreitet ${}^6/_7$. Wenn also ϱ_n mit G^a zunimmt, so folgt nach dem oben Gesagten, daß die Linienintensität wächst.

Dies scheint die anomal große Intensität der Linie $\Delta\nu = 311\ \text{cm}^{-1}$ zu deuten, für welche $\varrho_n = 1{,}12$ und $J = 7$ ist. Im allgemeinen entsprechen den Linien von großem Depolarisationsgrad schwache Intensitäten, wie auch aus den in der Tabelle angeführten Zahlen für $\Delta\nu = 503$, 643, 1450, 1597 cm^{-1} hervorgeht. Die Intensität $J = 7$ der Linie $\Delta\nu = 311$ ist also anomal hoch. Wenn man jedoch $G^a \neq 0$ annimmt, so kann man dadurch die große Intensität deuten.

C. Der Streuungstypus einer gegebenen Raman-Linie im Sinne der Theorie von Placzek stellt eine seiner interessantesten Charakteristiken dar. Um diese zu erhalten, muß man, wie schon einmal erwähnt wurde, den mit Hilfe von ϱ_n für das zirkular polarisierte Licht berechneten Umkehrkoeffizienten P mit dem auf experimentellem Wege von Hanle ermittelten Wert vergleichen.

Die Berechnung der P-Werte hat ergeben, daß ein Teil dieser Werte mit der von Hanle angegebenen Schätzung gut, ein Teil näherungsweise und ein anderer überhaupt nicht übereinstimmt. Auf diese Weise kann man drei Gruppen unterscheiden.

Zur ersten gehören die Linien $\Delta\nu = 311$, 724, 998, 1217, 1371, 1597 cm^{-1}. Wir wollen sie der Reihe nach besprechen.

$\Delta\nu = 311\ \text{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 1{,}12$. Hanle gibt $P > 1$ an (mittelmäßig verkehrt). In Hinsicht auf $\varrho_n > {}^6/_7$ und $P > 1$ kann man annehmen, daß entweder Streuung vom Typus $G^0 \neq 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$, oder diejenige vom Typus $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a \neq 0$, stattfindet.

Im ersten Falle hat man:

$$\varrho_n = \frac{6}{10\frac{G^0}{G^s} + 7}; \quad P = \frac{6G^s}{10G^0 + G^s} = \frac{\varrho_n}{1 - \varrho_n} < 0,$$

was mit Hanles Ergebnis $P > 1$ nicht im Einklang ist.

Im zweiten Falle ist:

$$\varrho_n = \frac{6\frac{G^s}{G^a} + 10}{7\frac{G^s}{G^a} + 5}; \quad P = \frac{6 - 3\varrho_n}{3\varrho_n - 2} = 1{,}94 > 1,$$

was mit Hanles Schätzung übereinstimmt.

Wenn man annehmen würde, daß ϱ_n nicht gleich 1,12, sondern $^6/_7$ ist, so hätte man es mit Quadrupolstreuung zu tun: $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$. Für diesen Streuungstypus beträgt $P = 1/6$, was wieder mit dem experimentellen Ergebnis $P > 1$ nicht vereinbar wäre.

Das Verhalten der Raman-Linien $\Delta\nu = 311\ \text{cm}^{-1}$ kann man also erklären, wenn man annimmt, daß diese Schwingungsfrequenz elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolstreuung vom Depolarisationsgrad $\varrho_n > {}^6/_7$ bedingt.

$\Delta\nu = 794\ \text{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}26$. Hanle gibt für den Umkehrkoeffizient $0 < P < 1$ an (mittelmäßig richtig).

Eine ähnliche Betrachtung, wie die oben angeführte, zeigt, daß die Streuung vom Typus $G^0 \neq 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$ Übereinstimmung zwischen dem aus der Formel $P = \frac{\varrho_n}{1 - \varrho_n} = 0{,}35 < 1$ berechneten und dem von Hanle gefundenen Wert ergibt.

Auf ähnliche Weise findet man, daß die Frequenzen $\Delta\nu = 724$, 998, 1217, 1327 cm^{-1} Spurstreuung und elektrische Quadrupolstreuung bedingen. Das Ausbeuteverhältnis G^0/G^s beider Streuungsarten wurde berechnet und ist in der Tabelle (neunte Spalte) angegeben.

$\Delta\nu = 1597\ \text{cm}^{-1}$, $\varrho_{n_{\text{ortho}}} = 1{,}00$, $\varrho_{n_{\text{para}}} = 0{,}85$, $\varrho_{n_{\text{meta}}} = 0{,}90$. Hanle gibt den Wert $P \gg 1$ an (stark verkehrt).

Wie schon besprochen wurde, beträgt in diesem Falle $\varrho_n = {}^6/_7$ oder eventuell $\varrho_n > {}^6/_7$. Wenn $\varrho_n = {}^6/_7$ ist, so ergeben diese Schwingungen Quadrupolstreuung, d. h. $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$. Für diese Streuungsart ist $P = 6$, was im Einklang mit Hanle ist.

Wenn man annimmt, daß $\varrho_n > {}^6/_7$ ist, so hätte man Streuung vom Typus $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$, was zwar einen kleineren Wert für P ergeben würde, der jedoch immerhin noch größer als Eins wäre.

Die Frequenzen, für welche die Übereinstimmung mit Hanles Ergebnissen nur angenähert ist, sind folgende: $\Delta\nu = 734, 825, 1202, 2920\,\mathrm{cm}^{-1}$.

$\Delta\nu = 734\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}13$. Die Linie ist stark ($J = 10$), deutlich einfach der Fehler der ϱ_n-Bestimmung klein (ungefähr 10%). Deshalb scheint der gefundene ϱ_n-Wert gesichert zu sein. Der danach berechnete Umkehrkoeffizient P beträgt unter der Annahme, daß $G^0 \neq 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$ ist, $P = 0{,}15 \ll 1$. Bei Hanle ist für diese Frequenz $P < 1$ (mittelmäßig verkehrt). Der in der vorliegenden Arbeit berechnete P-Wert scheint also im Vergleich mit denjenigen von Hanle zu klein zu sein. Da jedoch der gefundene ϱ_n-Wert sichergestellt ist, und die Angaben von Hanle nur die Größenordnung bestimmen und nicht als Zahlenwerte ausgedrückt sind, so kann man als ganz gut möglich annehmen, daß in Wirklichkeit hier Übereinstimmung stattfindet, und daß die Streuung der Frequenz $\Delta\nu = 734\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die Spurstreuung und elektrische Quadrupolstreuung verantwortlich ist.

$\Delta\nu = 825\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}14$. Hier hat man Linien mit dem eben besprochenen analogen Fall und alle dort angeführten Bemerkungen sind hier zu wiederholen.

$\Delta\nu = 1202\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}22$ und $\Delta\nu = 2920$, $\varrho_n = 0{,}39$. Diese zwei Linien liegen im Gebiet eines ziemlich starken kontinuierlichen Hintergrundes, was notwendig eine Vergrößerung des Fehlers bei Bestimmung ihrer Intensitäten zur Folge hat. Außerdem befindet sich an der Stelle, wo die Linien auf der Platte auftreten, eine Anhäufung von Raman-Linien, die auf den Mikrophotometerkurven teilweise ineinandergreifen. Es ist deshalb schwer, die Basis der Linie zu bestimmen, was einen größeren Fehler bei der Bestimmung von ϱ_n bedingt.

Für die Linie $\Delta\nu = 1202\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}22$ wurde bei Annahme der Streuung vom Typus $G^0 \neq 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$ P zu 0,28 berechnet Hanle gibt $P < 1$ (schwach richtig) an, im Vergleich dazu scheint $P = 0{,}28$ zu klein zu sein.

Für die Linie $\Delta\nu = 2920\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}39$ wurde bei Annahme desselben Streuungstypus $P = 0{,}70$ gefunden. Bei Hanle hat man $P \ll 1$ (stark richtig), im Vergleich dazu scheint der gefundene P-Wert zu groß zu sein. Wenn man jedoch einerseits den Fehler der ϱ_n-Bestimmung, andererseits die Ungenauigkeit der Charakteristik des Umkehrkoeffizienten von Hanle beachtet, so kann man sagen, daß die hier erhaltenen Werte den Hanleschen Beobachtungen nicht widersprechen und daß wir die Streuung der betrachteten Frequenzen, wie die gemischte Spur- und elektrische Quadrupolstreuung, erklären können.

Die dritte Gruppe bilden die Linien $\Delta\nu = 643, 1450, 2916, 3051\ \mathrm{cm}^{-1}$. Hier treten deutliche Abweichungen zwischen den berechneten und den von Hanle angegebenen P-Werten auf.

Betrachten wir jede Frequenz einzeln:

$\Delta\nu = 643\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}80$. Hanle hat $P \ll 1$ (stark richtig) gefunden. Wenn man der Reihe nach annimmt, daß Streuung vom Typus: $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$ ($\varrho_n = {}^6/_7$); $G^0 \neq 0$, $G^s \neq 0$, $G^a = 0$ und $G^0 = 0$, $G^s \neq 0$, $G^a \neq 0$ stattfindet, so erhält man immer $P > 1$.

Der gefundene ϱ_n-Wert ist ziemlich gesichert. Der Maximalfehler beträgt 13%. Die Intensität ist nicht groß ($J = 3{,}5$), was mit dem höheren Wert von ϱ_n im Einklang ist. Deshalb ist es schwer, die Unstimmigkeit zu erklären.

$\Delta\nu = 1450\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\varrho_n = 0{,}79$. Hanle gibt $P < 1$ an (mittelmäßig richtig). Indem man wieder dieselben Annahmen wie bei $\Delta\nu = 643\ \mathrm{cm}^{-1}$ macht, erhält man immer $P > 1$. Zwar ist hier die ϱ_n-Bestimmung mit einem größeren Fehler behaftet, da die Linie schwach und verwaschen sowohl in der π- als auch in der σ-Komponente ist, doch ist voraussichtlich ϱ_n ziemlich groß (ungefähr ${}^6/_7$), worauf die schwache Intensität der Linie ($J = 2$) und der von Simons im Meta-Xylol für die Frequenz gefundene ϱ_n-Wert ($\varrho_n = 0{,}94$) hinweist.

Was die Linien $\Delta\nu = 2916$ und $3051\ \mathrm{cm}^{-1}$ betrifft, so lassen sich hier die Unstimmigkeiten dadurch teilweise erklären, daß diese Linien durch die ausgelöschte Linie 4047 Å erregt werden und infolgedessen schwache Intensität aufweisen, so daß ϱ_n mit einem relativ großen Fehler berechnet wird. Außerdem liegt die Linie $\Delta\nu = 3051$ im Gebiet eines starken Hintergrundes. Der Maximalfehler der ϱ_n-Bestimmung beträgt 19%. Wenn man die großen Fehlergrenzen beachtet, kann man annehmen, daß für den Umkehrkoeffizient ein mit Hanles Ergebnissen übereinstimmender Wert erhalten werden könnte.

Eine spezielle Gruppe bilden die Frequenzen: $\Delta\nu = 256, 457, 503, 578, 1055, 3016\ \mathrm{cm}^{-1}$. Diese Frequenzen treten in der Tabelle von Hanle nicht auf, auch kann man nichts über den Typus der Streustrahlung, die sie bedingen, aussagen.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski bin ich für die Überlassung des Themas und die wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Einige Bemerkungen zum Energieniveauschema der Elektronen in Kristallen.

Von **P. Tartakowsky** in Tomsk.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1935.)

Das Termschema der Elektronen in einigen Kristallen (NaCl, KCl, Diamant) wird besprochen und zur Deutung einiger Experimente benutzt.

§ 1. In einer früheren Arbeit habe ich über ein Energieniveauschema der Elektronen in NaCl-Kristallen berichtet[1]), welches hauptsächlich auf Grund der Erforschung des inneren lichtelektrischen Effektes und einiger verwandter Erscheinungen aufgestellt worden war. In der Fig. 1 ist dies Schema nochmals in einer etwas (in quantitativer Hinsicht) abgeänderten Form wiedergegeben. Fig. 2 zeigt ein ähnliches Schema für KCl, welches

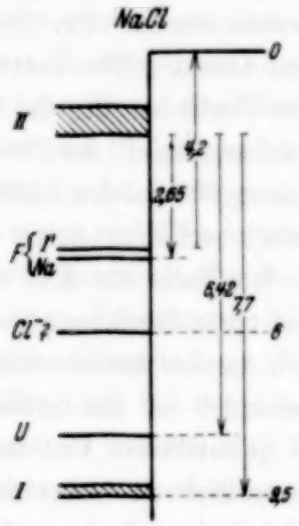


Fig. 1.

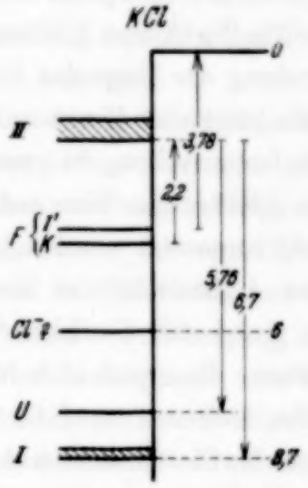


Fig. 2.

auf Grund der optischen Messungen von Pohl[2]) und seinen Mitarbeitern und auch einiger Messungen, die im hiesigen Laboratorium von Kalabuchow und Kurschew[3]) ausgeführt wurden, aufgebaut ist.

Die unteren Niveaus dieser beiden Schemen (I, U) sind auf Grund rein optischer Daten eingetragen (Absorptionsspektren), wobei der energetische Abstand der Zonen I und II aus der Grenze der ultravioletten Absorption entnommen ist (7,7 Volt für NaCl, 6,7 Volt für KCl). Das

---

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **90**, 504, 1934. — [2]) R. Pohl u. R. Hilsch, Göttinger Nachr. 1933, S. 322; E. Mollwo, ZS. f. Phys. **85**, 56, 1933 und andere. — [3]) Noch nicht veröffentlicht.

Niveau, welches durch das Zeichen Cl^-? bezeichnet ist, ist für KCl wie auch für NaCl auf Grund der Messungen der roten Grenze der äußeren lichtelektrischen Wirkung[1]) eingetragen; in beiden Fällen liegt es etwa 6 Volt tiefer gegenüber dem „Rande" der Potentialschwelle an der Kristalloberfläche. Das Niveau Na bzw. K ist, wie üblich, der Lage der *F*-Bande im Absorptionsspektrum der gefärbten Kristalle entnommen. Endlich ist das Niveau *I'* auf Grund der Ergebnisse von Kalabuchow und Fischelew[2]) und Kalabuchow und Kurschew[3]) über die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes eingetragen. Die Kurve der spektralen Verteilung des Depolarisationsstromes für KCl gibt wie im Falle von NaCl zwei Maxima, die etwas schärfer getrennt sind als für NaCl; der Abstand dieser Maxima ist gleich 0,3 Volt. Für NaCl wurde früher ein etwas kleinerer Abstand gefunden, welchen ich bei der Aufstellung des Niveauschemas etwas willkürlich bis 0,3 Volt vergrößerte, indem ich der Verschiebung des zweiten Maximums Rechnung tragen wollte, welche wegen der Lage dieses Maximums auf der Seite des Hauptmaximums eintreten dürfte. Der Vergleich der Ergebnisse für NaCl und KCl ergibt für den Abstand Na—I' etwa 0,2 Volt. Die Auffindung der Lage des I'-Niveaus für NaCl hat uns die Möglichkeit gegeben, die Lage aller Niveaus in bezug auf den „Rand" der Potentialmulde (Niveau 0) festzustellen, da gerade aus diesem Niveau die Ablösung durch Licht der Elektronen, die auf die Kristalloberfläche durch Kathodenbeschießung angesetzt werden, geschieht. Im Falle des KCl mußte man sich bei der Aufstellung des Niveaus I' mit einer Rechnung nach der Methode von Pohl und Gudden[4]) begnügen, da uns direkte experimentelle Daten fehlten. Es ergab sich für den Abstand 0—I' die Größe 3,78 Volt.

Das Termschema für KCl ist bis auf quantitative Unterschiede dem Schema für NaCl ähnlich, was selbstverständlich zu erwarten war. Die früher mit NaCl festgestellten Gesetzmäßigkeiten sind also wahrscheinlich als allgemein zu betrachten.

Die Übergänge aus den Na- oder K-Niveaus in die Leitungszone II sind mit wohlbekannten Erscheinungen (Absorption in der *F*-Bande, innerer lichtelektrischer Leitung usw.) zu verknüpfen. Dabei wird in der Nähe dieser Niveaus noch ein Niveau I' festgestellt, dessen Natur in der früheren Arbeit ausführlich besprochen wurde[5]). Dies Niveau ist der Bindung der Elektronen in den Lockerstellen des Kristalls zuzuschreiben,

---

[1]) P. Lukirsky, N. Gudris u. L. Kulikowa, ZS. f. Phys. **37**, 308, 1926; **45**, 801, 1927. — [2]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ebenda **75**, 282, 1932. — [3]) Noch nicht veröffentlicht. — [4]) R. Pohl u. B. Gudden, ZS. f. Phys. **34**, 279, 1925. — [5]) P. Tartakowsky, l. c.

wie aus einer Reihe von Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, hervorgeht[1]). Es drängt sich die Frage auf, warum dies Niveau so nahe dem Niveau, welches in unseren Schemen durch Na oder K bezeichnet ist, mit anderen Worten: dem Niveau der *F*-Zentren, liegt. Dieser Umstand wird verständlich, wenn wir die Natur der *F*-Zentren nach Hilsch und Pohl[2]) verstehen wollen. Wir sehen nämlich die bei der additiven Färbung gebildeten *F*-Zentren (also z. B. beim Eindringen der Elektronen in den Kristall bei hoher Temperatur) als Elektronen an, die sich im Kristallgitter in der Nähe einer Lockerstelle, in welcher ein überschüssiges positives Ion (K^+ oder Na^+) sitzt, befinden. Wir haben es also mit sozusagen „quasi-Atomen" des Metalls zu tun. Ein Elektron, welches auf einer ähnlichen Lockerstelle, die aber vom Metallion frei ist, gebunden ist [Oberflächen- oder Lockerstellenniveaus[3])], befindet sich unter sehr ähnlichen energetischen Bedingungen. Von diesem Standpunkt aus scheint die Tatsache, daß das I'-Niveau sehr nahe dem *F*-Niveau liegt, einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit des Gesichtspunktes von Hilsch und Pohl über die Natur der *F*-Zentren zu liefern, da uns der Zusammenhang zwischen den I'-Niveaus und den Lockerstellen außer Zweifel zu sein scheint[4]).

Die Natur der *U*-Zentren ist gar nicht so klar. Zur Erforschung der *U*-Zentren werden im hiesigen Laboratorium einige Versuche angestellt, die vielleicht etwas zur Klärung dieser interessanten Frage beitragen werden. Es ist z. B. von Interesse, den genauen Mechanismus des von Hilsch und Pohl entdeckten Überganges der *U*-Zentren in *F*-Zentren unter Ultraviolettbelichtung festzustellen. Man könnte sich diesen Übergang in solcher Weise vorstellen, daß bei der Absorption eines Lichtquants von 6,42 Volt für NaCl oder 5,72 Volt für KCl die Elektronen aus dem *U*-Niveau in die Zone II geschleudert werden und dann auf das *F*-Niveau überspringen. Es bleibt aber a priori auch die Möglichkeit eines direkten Übergangs aus dem *U*-Niveau zum *F*-Niveau ($h\nu = 3{,}6$ Volt für KCl, $h\nu = 3{,}8$ Volt für NaCl) bestehen. Das *F*-Niveau muß als sehr stabil angesehen werden (die Färbung verbleibt während längerer Zeit). Die bei kleiner Erwärmung der Kristalle mit *F*-Zentren beobachtete schwache Strahlung[5]) entspricht Übergängen zum Grundniveau I. Die Möglichkeit, einen Übergang aus dem *F*- zum *U*-Niveau unter bestimmten Bedingungen zu beobachten, scheint uns aber keineswegs ausgeschlossen zu sein.

[1]) B. Fischelew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 435, 1934; L. Reverdatto, ZS. f. Phys. **90**, 512, 1934. — [2]) R. Hilsch u. R. Pohl, Göttinger Nachr. 1933, S. 406. — [3]) Ig. Tamm, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 733, 1932; A. Sokolow, ZS. f. Phys. **90**, 520, 1934. — [4]) Vgl. besonders die Arbeit von Reverdatto (l. c.) — [5]) W. Kudrjawzewa, ZS. f. Phys. **90**, 489, 1934.

§ 2. In einer interessanten Arbeit betrachtet v. Hippel[1]) die Frage nach der Entstehungsart der Doppelbanden in Absorptionsspektren der Alkalihalogenide und spricht die Meinung aus, daß die von ihm mit I und II bezeichneten Banden zufolge verschiedener Wege (räumlich) beim Übergang der Elektronen vom Anion zum Kation entstehen, nämlich, wenn das Elektron vom Anion zum benachbarten Kation längs der [100]-Richtung oder längs der [111]-Richtung übergeht. Nach v. Hippel muß dieser Umstand bei der Betrachtung der Energieniveaus der *F*-Zentren berücksichtigt werden; mir scheint es aber unmöglich, die Hippelsche Auffassung als richtig anzunehmen und zwar aus folgenden Gründen: Betrachtet man die Elektronen als dem Kristall *als ganzem* angehörend (Gesichtspunkt der Bloch-Wilsonschen Theorie), so sind die Energieniveaus erstens durch die Bindungsart der Elektronen in isolierten Atomen oder Ionen (Fall stark gebundener Elektronen) und zweitens durch die Periodizität der Lage dieser Atome im Kristallgitter bedingt. Was aber solche Energieniveaus, auf welche die Periodizität des Kristallgitters keine Wirkung ausübt, betrifft, so sind sie auch in erster Linie durch die Bindungsart der Elektronen in freien Atomen bedingt, welche vom Wege, auf welchem das Elektron zum positiven Ion kommt, nicht abhängen kann, obwohl durch die benachbarten Atome oder Ionen dieses Niveau gegen seinen Wert im freien Atom etwas verlagert sein kann. Die Hippelsche Auffassung scheint mir also den Grundideen der Theorie zu widersprechen, die bei der Aufstellung des Termschemas leitend ist. Aus diesen Gründen müßte man die Entstehung der Doppelbanden in irgendwelcher anderen Weise erklären.

§ 3. Wie früher, bleibt in unserem Termschema die Natur des Niveaus, welches mit Cl^-? bezeichnet ist, nicht klar. Die Lage dieses Niveaus ist, wie oben erwähnt ist, aus Messungen des äußeren lichtelektrischen Effektes ermittelt. Merkwürdig ist, daß dies Niveau in den bisherigen Untersuchungen des inneren lichtelektrischen Effektes sowie in der Lichtabsorption sich gar nicht äußert, sondern nur an dem äußeren Effekt teilnimmt. Dieser Umstand könnte sogar zu dem Schlusse führen, daß man in den Versuchen von Lukirsky, Gudris und Kulikowa (l. c.) es in Wirklichkeit gar nicht mit der Ablösung der Elektronen aus dem Kristall zu tun hat, sondern einen Nebeneffekt beobachtet, z. B. dem Austreten der Elektronen aus irgendwelchen Verunreinigungen.

Bei einer Untersuchung des Elektronenüberganges aus Metallen in NaCl nahm aber Kalabuchow[2]) an, daß dies Niveau die untere Zone

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **93**, 86, 1935. — [2]) N. Kalabuchow, ebenda **92**, 143, 1934; **93**, 702, 1935.

erlaubter Energiewerte der Elektronen bildet, und er hat aus dem Abstande zwischen diesem Niveau und der Zone II die Lage des kritischen Niveaus W_t bestimmt, welches in der Fermischen Verteilungsfunktion vorkommt. Bekanntlich[1]) muß W_t etwa in der Mitte zwischen der ersten und zweiten Zone erlaubter Energiewerte liegen. Die Schlußfolgerungen, die aus dieser Annahme gezogen werden konnten, stehen mit den Versuchsergebnissen von Kalabuchow in befriedigendem Einklang. Wir müssen also das Cl^-?-Niveau dem Kristall als ganzem zuschreiben.

Andererseits müssen wir, wie schon erwähnt, das Niveau, das in unseren Schemen 1 und 2 durch I bezeichnet ist, als erste Zone erlaubter Energiewerte betrachten. Diesen Widerspruch könnte man vielleicht in folgender Weise erklären. Haben wir es mit einem Isolator oder einem Halbleiter zu tun, so ist nach Wilson (l. c.) im Falle von Atomen mit zwei Valenzelektronen die untere Energiezone, die dem S-Zustande freier Atome entspricht, beim absoluten Nullpunkt völlig mit Elektronen gefüllt. Ist der energetische Abstand der Zonen ΔW groß genug (Isolatoren), so bleibt diese Sachlage auch bei höheren Temperaturen unverändert. Betrachten wir (z. B.) vier valente Atome, so müssen beim absoluten Nullpunkt die beiden unteren Energiezonen (S und P) mit Elektronen gefüllt sein. Man könnte annehmen, daß wir etwas ähnliches auch im Falle der Chlorionen haben, welche in NaCl und KCl als „Quellen" der Elektronen dienen, mit welchen die „Ausgangszonen" gefüllt sind. Dann könnte man die bei uns mit I und Cl^-? bezeichneten Energieniveaus als solche unterer Zonen betrachten. Daß keine Übergänge zwischen diesen beiden Zonen bestehen, folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß diese Zonen vollständig mit Elektronen gefüllt sind (Pauli-Prinzip). Die Möglichkeit der Elektronenübergänge aus den Cl^--Niveaus in die U-Niveaus, deren Natur nicht ganz klar ist, kann von vornherein nicht ausgeschlossen werden; man kann aber behaupten, daß für die Realisierung dieser Möglichkeit besondere Bedingungen hergestellt werden müssen. Das Fehlen der Übergänge aus dem Cl^--Niveau in die höheren Niveaus, z. B. in die Zone II, kann vielleicht durch bestimmte Auswahlregeln verursacht sein, da bekanntlich nicht alle Übergänge zwischen den Niveaus, die die Energiezonen bilden, möglich sind[2]). Übergänge, die aus den Cl^--Niveaus in die breiten Banden, welche höher als der Rand der Potentialmulde liegen, könnten aber bestehen (äußerer lichtelektrischer Effekt).

---

[1]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931. — [2]) Vgl. F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929; A. Sokolow, ebenda **90**, 520, 1934.

Betrachten wir das Cl^--Niveau den obenstehenden Überlegungen gemäß als die höher gefüllte Energiezone, so drängt sich die Frage auf, ob man das kritische Niveau W_1 gerade in die Mitte zwischen diesem Niveau und der Zone II legen muß. Statistische Überlegungen[1]) führen zu diesem Schluß, wenn man das Gleichgewicht zwischen zwei Energiezonen betrachtet. Würde an diesem Gleichgewicht noch eine dritte Zone teilnehmen, so könnte das kritische Niveau etwas verlagert werden (z. B. bei hoher Temperatur und kleinem Abstand zwischen den erlaubten Zonen). Im Falle der uns interessierenden isolierenden Kristalle dürfte man eine solche Verlagerung nicht erwarten (großer Abstand zwischen den Zonen). Darum scheinen uns die Ergebnisse von Kalabuchow erklärt zu sein und in keinem Widerspruch zum Vorhandensein der Zone I zu stehen.

§ 4. Die obenstehenden Überlegungen können wir auf die Diskussion des Termschemas für Diamant anwenden, da in diesem Falle zwei mit Elektronen gefüllte Zonen notwendig vorhanden sein müssen: beim Kohlenstoff befinden sich zwei Valenzelektronen in *S*-Zuständen, die anderen zwei in *P*-Zuständen. Leider haben wir nur sehr beschränkte Kenntnisse über das Absorptionsspektrum des Diamanten. Lichtelektrisch wurde bekanntlich der Diamant von Gudden und Pohl[2]) und einigen anderen Autoren[3]) studiert. In jüngster Zeit haben Robertson, Fox und Martin[4]) die Absorptionsspektren des Diamanten erforscht. Nach diesen Autoren sind zwei verschiedene Diamantarten vorhanden. Der erste Typus hat eine Absorptionsbande bei 8 μ, und von 3000 Å ab beginnt die ultraviolette Absorption. Im zweiten Typus beginnt die ultraviolette Absorption etwa bei 2300 Å, im Ultraroten aber ist keine Absorptionsbande vorhanden; in anderen Hinsichten unterscheiden sich diese zwei Diamantarten nicht, wenn man ein etwas abweichendes Verhalten in lichtelektrischer Hinsicht nicht ins Auge faßt. Nehmen wir an, daß der Rand der ultravioletten Absorption dem Übergang aus der unteren Zone in eine breite höhere Zone entspricht, so ergibt sich für den Abstand zwischen diesen Zonen für Kristalle des ersten Typus etwa 4,2 Volt. Ein drittes Niveau liegt *zwischen* diesen zwei Zonen in einem Abstande von 0,16 Volt (Absorptionsbande 8 μ) von der höheren Grenze der unteren Zone oder von der unteren Grenze der höheren. All-

---

[1]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931. — [2]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 125, 1920; **6**, 249, 1921; **7**, 65, 1921. — [3]) Levi, Trans. R. S. Cant. **16**, 241, 1922; R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin, Nature **126**, 279, 1930; **129**, 579, 1932. — [4]) R. Robertson, J. J. Fox u. A. E. Martin, Nature **133**, 226, 1934.

gemeine Betrachtungen über die Zonen erlaubter Energiewerte in Kristallen sprechen für die letztere Annahme, obwohl der Abstand zwischen der zweiten und der dritten Zone dieses Schemas etwas zu klein zu sein scheint. Ein solches Schema gibt nicht nur die optischen Eigenschaften des Diamanten von diesem Typus wieder, sondern auch die Deutung einer seit langem von mir beobachteten Erscheinung[1]). Indem ich einige elektrische Eigenschaften des Diamanten studierte, habe ich einen Kontrollversuch angestellt, bei welchem an der Oberfläche des Kristalls zwei Elektroden und ein Schutzring angebracht wurden und der Strom im Dunkeln gemessen wurde. Bekanntlich ist der Diamant ein guter Isolator; in meinem Falle aber war der Strom sehr beträchtlich und man konnte diesen Kristall als einen Halbleiter ansehen. Unserem Termschema gemäß müßte man ein solches Verhalten für Diamanten des ersten Typus erwarten: der für die Leitfähigkeit eines solchen „Halbleiters" charakteristische Abstand zwischen dem kritischen Niveau W_i und der Leitungszone ist gleich 0,08 Volt, was einer Temperatur $\Theta_u \simeq 910^0$ abs. entspricht. Bei ungefähr 300^0 abs. ist nach der Formel

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Theta_u/T}$$

die Leitfähigkeit σ etwa gleich $^1/_{20}\sigma_0$, was eine ganz beträchtliche Größe darstellt, wenn σ_0 nicht zu klein ist.

Für den Diamanten des anderen Typus erhalten wir einen Abstand zwischen den Zonen von etwa 5,65 Volt. Die Frage nach der Ursache dieses Unterschiedes und allgemein nach der Richtigkeit der hier angeführten Deutung ist jetzt noch offen. Die Betrachtung der Energieniveaus der Elektronen in Kristallen und die Deutung einiger optischer und lichtelektrischer Erscheinungen bietet noch viele Schwierigkeiten dar; die Aufklärung dieser dunklen Fragen ist die Aufgabe weiterer Untersuchungen.

Sibir. Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung.
29. April 1935.

---

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl.-Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Zur Struktur der 5 *B*-Banden des CO-Spektrums.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1935.)

Die 5 *B*-Bande bei 2673 Å zeigt — infolge nacheinander auftretenden Störungen — eigentümliche Linienakkumulationen, die gegen eine Grenze bei 38036,7 cm^{-1} konvergieren. Auf Grund der Annahme, daß diese mit der bekannten Prädissoziationsgrenze der Ångström- und III. pos. Banden zusammenfällt, läßt sich die Rotationskonstante des oberen Zustandes der 5 *B*-Banden zu 2,025 cm^{-1} abschätzen. Falls die 5 *B*-Banden die $v' = 1$-Serie des Systems der III. pos. Banden darstellen, ergibt sich für den oberen Zustand $b\,^3\Sigma$ $B_e = 2{,}075$, $\alpha = 0{,}033$ und $(\omega - \omega x) = 2109\ cm^{-1}$.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektralaufnahmen, die zwecks anderer Untersuchungen[1]) mit verschiedenen Lichtquellen für CO-, CO^+- und CO_2-Banden, noch im Jahre 1932, am Rowland-Gitter der *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago* gemacht worden sind. Obwohl die vollständige Analyse dieser Banden zur Zeit noch nicht vorliegt, läßt schon die Betrachtung der Spektralplatten merkwürdige Feststellungen zu.

Wenngleich Asundi[2]) die 5 *B*-Banden als ein Quintettsystem zu deuten versuchte, besteht zur Zeit kaum ein Zweifel, daß sie eigentlich Triplettbanden seien, zumal die Identität des Endzustandes mit dem der III. positiven Banden — deren Triplettstruktur von Dieke und Mauchly[3]) erforscht wurde — auf Grund der konsekutiven Abstände der einzelnen 5 *B*-Banden (beide Systeme bilden nur je einen v'-Bandenzug mit gleichen Schwingungskonstanten) als bewiesen angesehen werden mag. Wie bekannt, unterliegt der obere $^3\Sigma$-Zustand der III. positiven ($b\,^3\Sigma \rightarrow a\,^3\Pi$-) Banden starken Störungen (siehe bei Dieke und Mauchly), die, besonders bei den höheren Rotationsquantenzahlen, die stellenweise Akkumulation der Bandenlinien (mit breiten Lücken der Linienfolge abwechselnd) verursachen, wodurch ein ganz charakteristisches Aussehen dieser Banden hervorgerufen wird. Die Störungsstellen konvergieren gegen eine Grenze, die zugleich eine Prädissoziationsgrenze zu sein scheint[4]). Dieselbe Eigentümlichkeit zeigen

---

[1]) Siehe z. B. R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **94**, 386, 1935. — [2]) R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 277, 1929. — [3]) G. H. Dieke u. J. W. Mauchly, Phys. Rev. **43**, 12, 1933. — [4]) Siehe die Arbeit von L. Gerö, ZS. f. Phys. **95**, 747, 1935.

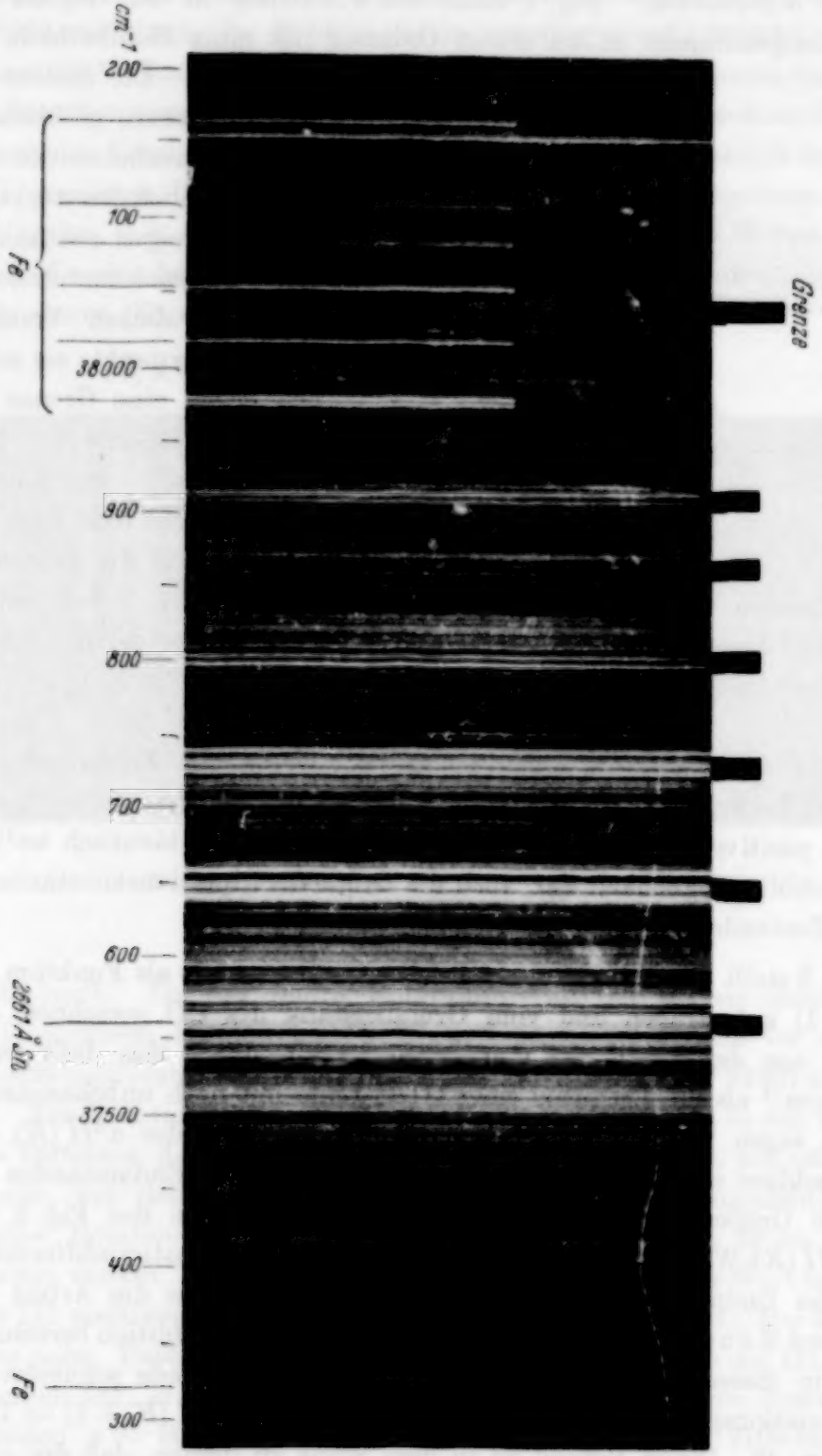

cm⁻¹
200
100
Fe
38000
900
800
700
600
2661 Å Sn
37500
400
Fe
300
Grenze

Fig. 1.

auch die 5 B-Banden. Fig. 1 stellt die 5 B-Bande in der Gegend von 2673 Å, aufgenommen in der ersten Ordnung mit einer Hohlkathode aus Zinn, dar. Die Stellen der eigentümlichen, gröblich als Triplette erscheinenden und wahrscheinlich den stärksten, d. h. Q-Zweigen zukommenden Linienakkumulationen sind mit dicken Vertikalstrichen vermerkt; sie scheinen gegen eine Grenze bei ungefähr 2628,3 Å bzw. 38036,7 cm^{-1} zu konvergieren. Nun läßt sich annehmen, daß die Störungen verursachenden und einander sich sukzessiv nähernden Terme in ein Kontinuum verschmelzen; ein Übergang von dessen unterer Grenze auf den $a\,^3\Pi$-Endzustand würde dann eben der Frequenz 38036,7 cm^{-1} entsprechen.

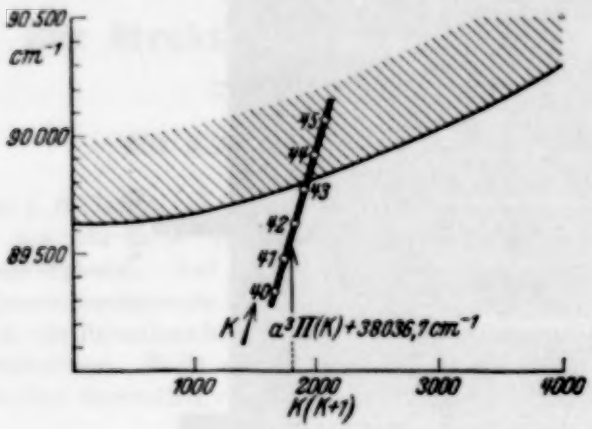


Fig. 2.

Macht man weiter die Annahme, daß die Grenze des Kontinuums der störenden Terme zugleich eine Prädissoziationsgrenze bildet, die mit der, in den III. positiven bzw. Ångström-Banden beobachteten identisch ist[1]), so bietet sich die Möglichkeit dar, auch die Größe der Rotationskonstante des oberen Zustandes der 5 B-Banden abzuschätzen.

Fig. 2 stellt den Verlauf dieser Prädissoziationsgrenze als Funktion von $K\,(K+1)$ aufgetragen und vom Grundzustand des CO gerechnet, entnommen aus der Fig. 2 der Geröschen Arbeit, dar. Man faßt ferner 38036,7 cm^{-1} als die Frequenz einer $Q\,(K)$-Linie mit noch unbekannten K auf, die, sagen wir, der mittleren Triplettkomponente des $a\,^3\Pi\,(K)$ entspricht, addiert sie zu den konsekutiven Termwerten des Endzustandes und trägt die Größen: $a\,^3\Pi\,(K) + 38036{,}7$ cm^{-1} ebenfalls in der Fig. 2 auf. [Die $a\,^3\Pi\,(K)$-Werte wurden mit der Hilfe der Kombinationsdifferenzen-Serien des Endzustandes der III. positiven Banden, aus der Arbeit von Dieke und Mauchly entnommen und durch sukzessive Addition berechnet.] Die — in diesem Koordinatensystem — erhaltene Gerade schneidet die Prädissoziationsgrenze in der Höhe von 89820 cm^{-1} bei $K\,(K+1) = 1930$, d. h. $K \simeq 43$. Dieser Befund ist in dem Sinne zu deuten, daß der obere

[1]) Siehe L. Gerö, a. a. O.; auch F. Brons, Nature **135**, 873, 1935.

Zustand der 5 B-Banden an ungefähr dem 43. Rotationsniveau, das also bei 89820 cm^{-1} liegt, der Prädissoziation unterliegen soll; 38036,7 cm^{-1} stellt dann die Wellenzahl von Q (43) dar. Es ist noch die Kenntnis der Lage des nullten Rotationsniveaus dieses Zustandes nötig. Das läßt sich am einfachsten durch den Vergleich der Lagen der entsprechenden Bandenköpfe der 5 B- und III. positiven Banden ermitteln. Fig. 3 stellt die Kopfgebiete der kurzwelligsten, d. h. in den v'-Progressionen voranstehenden 5 B- bzw. III. positiven Banden bei 2673 bzw. 2833 Å dar. (II. Ordnungs-Aufnahmen mit verschiedenen Expositionszeiten.) Der relative Abstand beträgt im Mittel

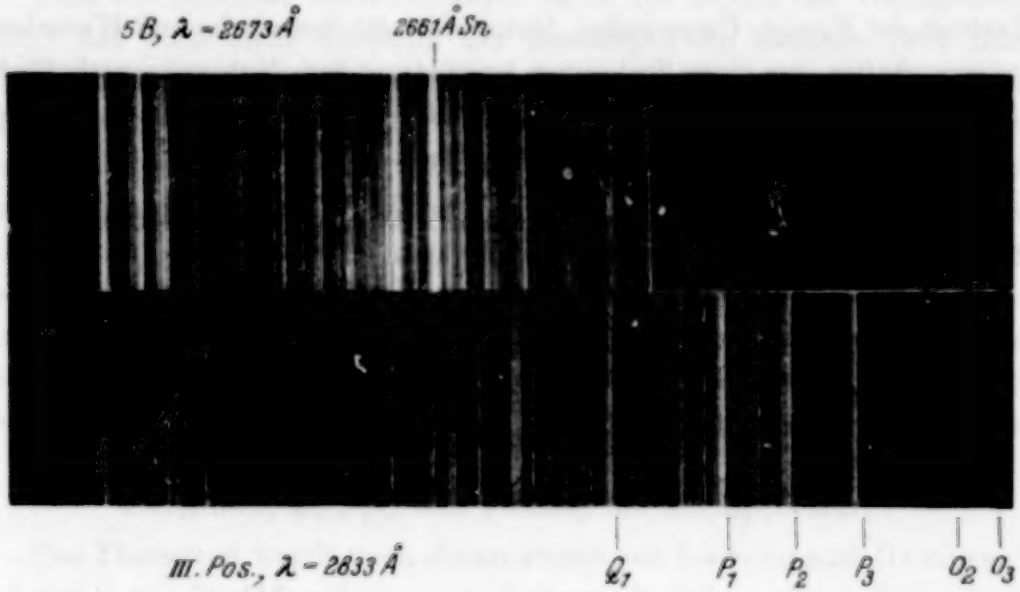


Fig. 3.

2109 cm^{-1}. Da das nullte Rotationsniveau des oberen Zustandes der III. positiven Banden bei 83828 cm^{-1} liegt, ergibt sich für das nullte Rotationsniveau des oberen Zustandes der 5 B-Banden 85937 cm^{-1}.

Die Rotationskonstante für den letzteren erhält man in der Weise, daß die Differenz der Höhen der Prädissoziationsgrenze (die, wie oben gezeigt wurde, mit dem ungefähr 43. Rotationsniveau zusammenfällt) und der nullte Rotationszustand mit $BK(K+1)$ — wo $K = 43$ ist — gleichgesetzt werden. Daraus ergibt sich $B = 2{,}025\ cm^{-1}$. Dieser Wert kommt dem der III. positiven Banden (siehe die Arbeit von Gerö, a. a. O.), $B = 2{,}058\ cm^{-1}$, sehr nahe. Faßt man die 5 B Banden als die $v' = 1$-Serie der III. positiven Banden auf, so ergeben sich für den gemeinsamen oberen Zustand dieser Banden $\alpha = B_0 - B_1 = 0{,}033\ cm^{-1}$ und $(\omega - \omega x) = 2109\ cm^{-1}$; diese Zahlenwerte passen gut zwischen entsprechende Daten der übrigen CO-Terme hinein. Es sei hier noch bemerkt, daß der für den Abstand der 5 B- und

III. positiven Banden in der Literatur[1]) gegebene Wert 2214 auf 2109 cm^{-1} zu verbessern ist. Der Unterschied rührt davon her, daß in der Arbeit von Asundi[2]) statt der tatsächlichen, aber ziemlich lichtschwachen Kanten der 5 *B*-Banden die stärksten Linienakkumulationen in das Kantenschema aufgenommen zu sein scheinen.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektralaufnahmen, die im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago*, unter der Leitung von Herrn Prof. Robert S. Mulliken gewonnen worden sind. Die weitere Auswertung erfolgte im *Physikalischen Institut der Königl.-Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften*, das einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi-Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

[1]) Z. B. W. Weizel, Bandenspektren; W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules. — [2]) R. K. Asundi, a. a. O.

Das Ultrarotspektrum und die Struktur des F_2O[1]).

Von **G. Hettner, R. Pohlman** und **H. J. Schumacher** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1935.)

Es wird eine Reindarstellung des F_2O beschrieben. Das Ultrarotspektrum wird vom Sichtbaren bis 27 μ aufgenommen und daraus die Molekülstruktur bestimmt. Es ergibt sich ein gleichschenkliges Dreieck mit dem Spitzenwinkel von 100,6°.

Über die Struktur des Fluoroxyds lagen bei Beginn der vorliegenden Arbeit und auch nach Abschluß der Messungen im Sommer 1934 noch keine sicheren Angaben vor[2]). Aus der Ähnlichkeit seines gewellten kontinuierlichen Absorptionsspektrums im Sichtbaren und Ultraviolett mit dem des Chlormonoxyds und auch aus chemischen Gründen, insbesondere aus der Art des thermischen[3]) und photochemischen[4]) Zerfalls war zwar anzunehmen, daß das FOF gewinkelt war. Irgendeine sichere Angabe über die Größe dieses Winkels ließ sich aber in keiner Weise machen. Der Zweck der folgenden Abhandlung ist es, die Struktur des F_2O, deren Kenntnis in mancher Hinsicht von besonderer Bedeutung ist, durch Analyse des im Ultrarot gelegenen Schwingungsspektrums festzulegen.

Darstellung des F_2O und Füllung der Meßapparatur.

Das Fluoroxyd wurde nach einem zuerst von Lebeau und Damiens[5]) und später von Ruff[6]) näher ausgearbeiteten Verfahren durch Einwirkung von gasförmigem Fluor auf Natronlauge bestimmter Konzentration dargestellt. Das Fluor wurde durch Schmelzelektrolyse von Kaliumbifluorid bei 250° C in einem Magnesiumelektrolyseur mit Graphitelektroden gewonnen. Das nach Reaktion mit der Natronlauge gebildete Rohfluorid, das noch große Mengen von Sauerstoff enthielt, wurde mit flüssiger Luft in Quarzgefäßen kondensiert, dann durch Abpumpen mit der Wasserstrahlpumpe konzentriert und schließlich durch fraktionierte Destillation in ein Produkt übergeführt, daß zu mehr als 98% aus F_2O bestand.

Der F_2O-Gehalt wurde entweder durch chemische Analyse einer bekannten Gasmenge, die in einer Pipette eingeschlossen war, bestimmt,

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung befindet sich in Naturwissensch. **23**, 114, 1935. — [2]) A. Glißmann u. H. J. Schumacher, ZS. f. phys. Chem. (B) **24**, 328, 1934; W. Finkelnburg, H. J. Schumacher u. G. Stieger, ebenda (B) **15**, 127, 1931. — [3]) A. Glißmann u. H. J. Schumacher, l. c. — [4]) W. Koblitz u. H. J. Schumacher, ZS. f. phys. Chem. (B) **25**, 283, 1934. — [5]) P. Lebeau u. A. Damiens, C. R. **188**, 1253, 1929. — [6]) O. Ruff u. W. Menzel, ZS. f. anorg. Chem. **190**, 217, 1930.

indem man nämlich in diese Pipette salzsaure Jodkalilösung eindringen ließ und das ausgeschiedene Jod titrierte. $F_2O + 4\,HJ = 2\,J_2 + 4\,HF + H_2O$. Oder aber es wurde eine bestimmte Menge des Gases in einem Quarzgefäß auf etwa 300° C erhitzt. Es tritt dann Zerfall ein und aus der Druckänderung läßt sich ohne weiteres der F_2O-Gehalt angeben. Primär findet folgende Reaktion statt: $F_2O = F_2 + {}^1/_2\,O_2$. Bei hoher Temperatur schließt sich hieran an: $2\,F_2 + Si\,O_2 = Si\,F_4 + O_2$.

Die restlichen 1 bis 2% Verunreinigungen bestanden aus Sauerstoff und Tetrafluormethan, das stets in geringer Menge durch Reaktion des Fluors mit dem Elektrodenmaterial gebildet wird. Wegen des ebenfalls sehr tief liegenden Siedepunktes des CF_4 ist eine vollständige Trennung von F_2O nur sehr schwer möglich. Die prozentual sehr geringe Menge des CF_4 dürfte jedoch nur zu sehr geringer Absorption im Ultrarot Anlaß geben und die Resultate kaum beeinflussen.

Die Füllung des Absorptionsrohres, das die gleiche Gestalt besaß wie das bei der Untersuchung des Ozons[1]) verwendete, geschah in der Weise, daß es mittels einer Kapillaren an eine Apparatur angeschmolzen wurde, wie sie zur Messung der Kinetik des thermischen Zerfalls des F_2O aufgebaut worden war[2]). Nachdem das Gefäß mit der Diffusionspumpe evakuiert war — es mußte besonders darauf gesehen werden, daß die letzten Spuren von Wasser entfernt waren, da sonst durch Reaktion mit dem Oxyd Fluorwasserstoff entsteht, der dann wieder durch Reaktion mit dem KBr bzw. KJ eine Trübung der Fenster verursachte —, wurde es mit einem bestimmten F_2O-Druck gefüllt. Der Druck wurde am Quarzmanometer abgelesen. Danach wurde die Kapillare abgeschmolzen. Beim Abschmelzen wird lediglich die geringe F_2O-Menge zersetzt, die sich in dem erhitzten Kapillarstück befindet. Dies dürfte praktisch ohne Bedeutung sein. Das Gefäß wurde dann in die zur Ultrarotmessung dienende Anordnung eingesetzt.

Die Messung des Ultrarotspektrums vom Sichtbaren bis 27 μ erfolgte im wesentlichen mit einem Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Einrichtung und 60°-Prisma. Als Strahlungsempfänger diente ein Hettnersches Radiometer[3]), dessen Ausschläge automatisch registriert wurden. Im übrigen war die Apparatur eine ähnliche, wie sie zur Aufnahme des Ozonspektrums verwandt wurde und an anderer Stelle beschrieben ist[4]). Es wurden Durchlässigkeitskurven aufgenommen 1. für das leere Absorptionsrohr, 2. bei

---

[1]) G. Hettner, R. Pohlman u. H. J. Schumacher, ZS. f. Phys. **91**, 372, 1934. — [2]) W. Koblitz u. H. J. Schumacher, l. c. — [3]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928. — [4]) G. Hettner, R. Pohlman, H. J. Schumacher, l. c.

Füllung des Absorptionsrohres mit F_2O bis zu verschiedenen Drucken von etwa 80 bis 215 mm Hg und 3. bei dem Dampfdruck des F_2O bei der Temperatur der flüssigen Luft, der infolge ihrer verschiedenen Temperatur zwischen 1,7 und 4,2 mm schwanken kann, indem während der Messung das F_2O ausgefroren wurde. Auf diese Weise konnte das Spektrum bei geringem Druck zum Vergleich herangezogen werden.

Ergebnisse.

Das gesamte Spektrum wurde zweimal gemessen bei 215 und 80 bis 160 mm Hg. Die ausgezogene Kurve in Fig. 1 und 2 zeigt den Verlauf bei 215 mm Hg. Bei 3,93, 4,56, 9,0, 16 und 20,3 μ befinden sich schwächere Absorptionsstellen, von denen wir aber sehen werden, daß sie nicht alle dem F_2O zuzuordnen sind, bei 5,75, 7,8, 10,8 und 12,0 μ Stellen starker selektiver Absorption. Noch kleinere Minima, die nicht mit aufgezählt sind, waren nicht in beiden Messungen vorhanden und brauchen daher nicht als reell angesehen zu werden. An den Stellen 2,7, 6,6 und 4,25 μ ist die Kurve punktiert gezeichnet, da sich bei den beiden ersteren der Wasserdampf-, bei 4,25 μ der Kohlensäuregehalt der Luft bemerkbar machte. Die Kontrolle, ob es sich um eine Verunreinigung durch diese Substanzen im Absorptionsrohr handelt, oder ob das F_2O an diesen Stellen selbst eine Eigenfrequenz besitzt, wurde in gleicher Weise wie früher[1]) durch Vertauschen der Meßreihenfolge vorgenommen. Es ergab sich weder eine Verunreinigung durch CO_2 oder H_2O im Absorptionsrohr, noch eine Eigenfrequenz des F_2O an den genannten Stellen. Die gestrichelte Kurve gibt das Spektrum bei dem der flüssigen Luft entsprechenden Dampfdruck wieder.

Bei der Diskussion des Spektrums muß in Betracht gezogen werden, daß sicherlich nicht alle Banden dem F_2O angehören, sondern einige der sehr schwachen wahrscheinlich dem CF_4 zuzuordnen sind (siehe oben „Darstellung des F_2O"). In der Tat zeigen sich einige schwache Banden, die in keiner Weise als Kombinationsbanden zu deuten sind. Hierzu gehören vor allem zwei langwellige Absorptionsstellen bei 20,3 und 16 μ, die infolge ihrer geringen Intensität als Grundschwingungen des F_2O nicht in Betracht kommen. Deutet man diese beiden langwelligen Banden und die schwache Bande bei 9 μ, die sich ebenfalls in keiner Weise einordnen läßt, als vom CF_4 herrührend und wählt nur die wirklich intensiven Absorptionen als Grundfrequenzen des F_2O, so ergeben sich zwei Schemata (Tabelle 1).

[1]) G. Hettner, R. Pohlman u. H. J. Schumacher, l. c.

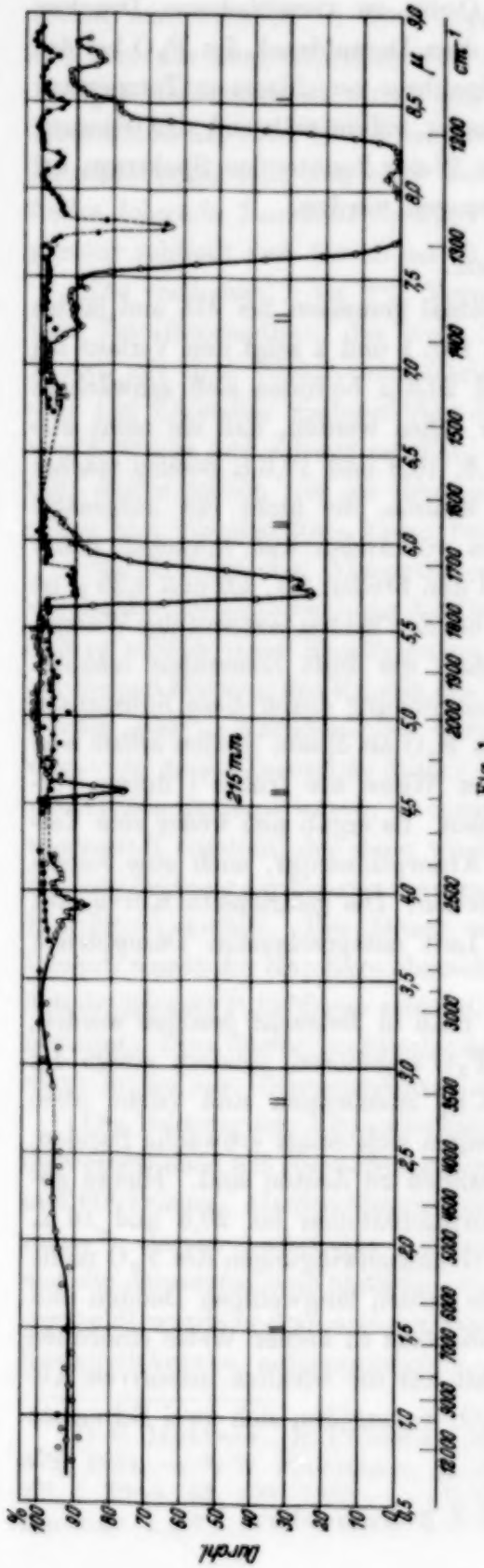


Fig. 1.

Durchlässigkeit einer 34 cm dicken Schicht F_2O.

o–o–o entspricht 215 mm Druck.

●–●–● „ 2 bis 4 mm Druck.

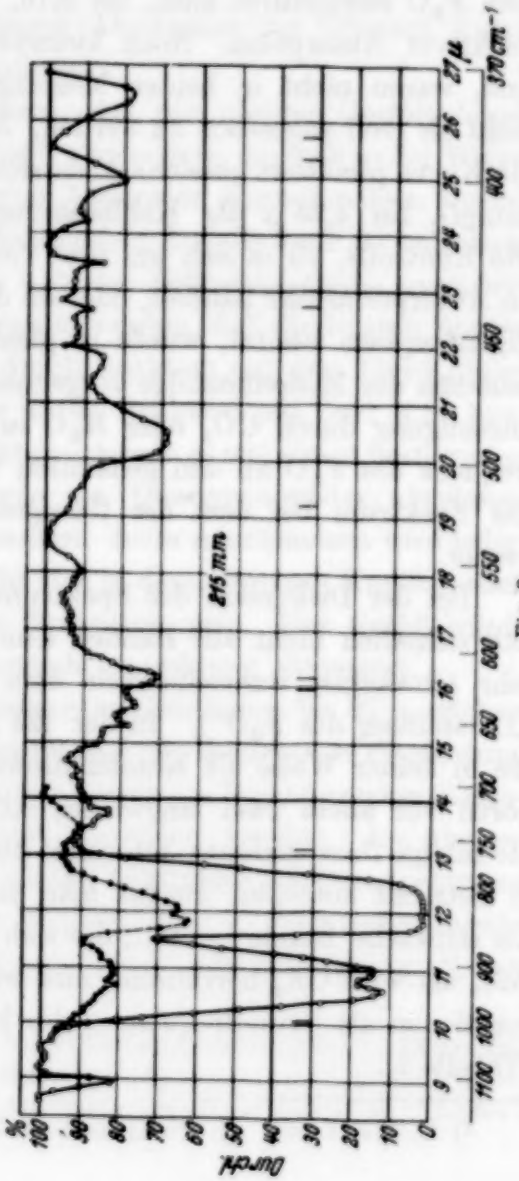


Fig. 2.

Tabelle 1.

λ_μ	cm^{-1}	Schema I	ber. cm^{-1}	Schema II	ber. cm^{-1}
3,93	2544	$2\,\nu'''$	2560	$2\,\nu''$	2560
4,56	2190	$\nu'' + \nu'''$ $(2\,c)$	2206 (2220)	$2\,c\,(\nu' + \nu'')$	2220 (2150)
5,75	1740	$\nu' + \nu''$	1759	ν''' $(2\,\nu')$	—
7,80	1280	ν'''	—	ν''	—
9,0	1110	c	—	c	—
10,8	926	ν''	—		
11,5	870			ν'	—
12,0	833	ν'	—		
16	625	b	—	b	—
20,3	492	a	—	a	—

Schema I. Hier sind die beiden benachbarten Banden bei 12,0 und 10,8 μ als getrennte Eigenschwingungen aufgefaßt, die dritte Eigenfrequenz liegt bei 7,8 μ. Die Stelle 7,8 μ statt etwa 8,1 μ zu wählen, wie es die Spektralaufnahme bei hohem Druck nahelegen würde, ergibt sich vornehmlich, wie Fig. 1 zeigt, aus der Aufnahme bei geringem Druck (gestrichelte Kurve), die ein scharf ausgeprägtes Minimum bei 7,8 μ zeigt, so daß die Doppelstruktur von der Überlagerung einer weniger intensiven Bande über die eigentliche Grundbande herzurühren scheint. Die Anwendung eines Valenzkraftsystems auf dieses Schema kann keine reellen Lösungen ergeben, da dieses Kraftsystem stets eine Frequenz, die langwellig gegenüber den beiden anderen ist, zur Voraussetzung hat. Diese Voraussetzung trifft nach Schema I nicht zu. Wählt man hingegen das Zentralkraftsystem, so ergeben sich vier reelle Lösungen mit den Spitzenhalbwinkeln 29,8, 38,5° und 23,5, 30,5°. Diejenige Schwingung, deren elektrisches Moment senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls schwingt, entspricht bei der ersten und zweiten Lösung der Bande bei 10,8 μ, bei der dritten und vierten Lösung der Bande bei 12,0 μ. Zum Entscheid unter diesen Lösungen läßt sich die Struktur der Banden und die Lage der Hauptträgheitsachsen im Molekül heranziehen. Es muß nämlich die Bande derjenigen Schwingung, deren elektrisches Moment sich parallel der Achse des kleinsten Trägheitsmoments ändert, einen Q-Zweig besitzen, während Banden, deren Schwingung senkrecht zu dieser Richtung erfolgt, nur P- und R-Zweige aufweisen können. Um die Lage der Achse des kleinsten Trägheitsmomentes für jede Lösung unmittelbar angeben zu können, wurde der Winkel berechnet, für den das kleinste und mittlere Trägheitsmoment einander gleich werden; er ergab sich zu 28,5° (halber Spitzenwinkel). Für die ersten beiden Lösungen ist also die Symmetrieachse des Moleküls Achse des mittleren Trägheitsmomentes. Die Bande bei 10,8 μ müßte einen Q-Zweig haben, die beiden anderen Grundbanden nicht. Dies ist aber offenbar mit dem

Spektrum nicht vereinbar. Bei der dritten Lösung, deren Spitzenwinkel unterhalb des Grenzwinkels liegt, ist die Symmetrieachse Achse des kleinsten Trägheitsmomentes, daher müßte die Bande bei 12,0 μ keinen *Q*-Zweig, die beiden anderen Banden hingegen *Q*-Zweige aufweisen. Dies ist mit der Form der 10,8 μ Bande kaum vereinbar. Schließlich müßte bei der vierten Lösung, bei der wieder die Achse des mittleren Trägheitsmomentes in die Symmetrieachse fällt, die 12 μ-Bande einen *Q*-Zweig, die beiden anderen Banden keinen *Q*-Zweig besitzen, das ist wieder mit dem Spektrum unvereinbar.

Daß die 7,8 μ-Bande einen *Q*-Zweig, die 12,0 μ-Bande nur *P*- und *R*-Zweige besitzt, geht besonders deutlich aus den Messungen bei niedrigem Druck hervor (Fig. 1 und 2, gestrichelte Linie). Weder das Valenz- noch das Zentralkraftsystem ergeben also nach Schema I eine befriedigende Lösung.

Schema II. In diesem Schema werden die zwei benachbarten Banden als eine einzige Doppelbande gedeutet. Nimmt man also diese Eigenfrequenz bei 11,5 μ an, so würden diese und die Frequenz bei 7,8 μ bereits eine vollständige Darstellung der beobachteten Banden erlauben. Zwei Grundschwingungen würden einem geradlinigen Modell entsprechen. Im Falle des symmetrischen Moleküls dürften weder $2\nu'$ noch $2\nu''$ auftreten, was jedoch der Fall ist. Im Falle des unsymmetrischen Modells gelten diese Auswahlregeln nicht mehr. Die langwelligste Schwingung als Biegungsschwingung müßte jedoch einen *Q*-Zweig besitzen, die beiden anderen Banden nicht. Das widerspricht der Beobachtung. Auch läßt sich die Gestalt der Bande bei 11,5 μ kaum mit der einfachen bei einem geradlinigen Modell zu erwartenden Feinstruktur in Einklang bringen. Etliche chemische Gründe (siehe oben) sprechen ebenfalls sehr viel mehr für ein gewinkeltes als für ein geradliniges Modell.

Auch durch das Schema I sind die Forderungen dieses Modells nicht zu erfüllen, da erstens eine Schwingung langwellig gegen die beiden anderen sein müßte und zweitens derselbe Widerspruch hinsichtlich der *Q*-Zweige vorliegt.

Nach alledem liegt der Schluß nahe, die drei intensivsten Banden als die Eigenfrequenzen des F_2O anzusehen, so daß es sich bei der Bande 5,75 μ nicht um eine Oberschwingung handeln würde, Hierfür spricht im besonderen ihre Intensität, die für eine Oberschwingung zu groß ist. Dieses Schema führt vermittels des Valenzkraftsystems wiederum zu keiner reellen Lösung, das Zentralkraftsystem liefert zwei Lösungen (Tabelle 2).

Hierbei sind K und K' die Bindungskräfte in der in Fig. 3 ersichtlichen Anordnung.

Tabelle 2.

Halber Spitzenwinkel:	1 29,4°	2 50,3°
K/K'	0,41	1,78
K	$4{,}8 \cdot 10^5$	$13{,}5 \cdot 10^5$
K'	$11{,}6 \cdot 10^5$	$7{,}6 \cdot 10^5$
Verhältnis der Trägheitsmomente A/B	0,93	0,20

Für beide Lösungen ergibt sich die Struktur befriedigend, nämlich die Bande bei 7,8 μ soll einen Nullzweig aufweisen, diejenigen bei 5,75 und 11,5 μ nur P- und R-Zweige. Lösung 1 ist jedoch unwahrscheinlicher, da der Spitzenwinkel sehr nahe dem Grenzwinkel gleicher Trägheitsmomente liegt (28,5° s. o.), für das Verhältnis des kleinsten zum mittleren Trägheitsmoment also angenähert der Wert 1 folgt, so daß nach den Tafeln von Dennison[1]) kaum ein ausgeprägter Q-Zweig bei der 7,8 μ-Bande zu erwarten wäre.

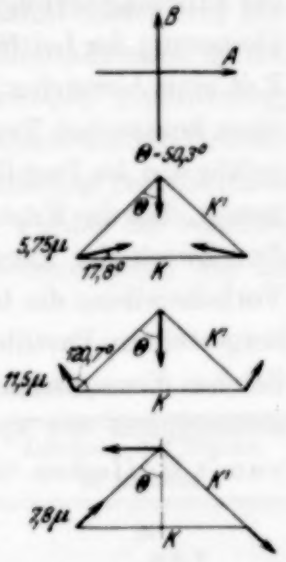


Fig. 3.

Lösung 2 hingegen zeigt eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit dem Wert einer neuen Arbeit von Boersch[2]), in der der Gesamtwinkel des F_2O durch Elektroneninterferenz zu $100 \pm 3°$ bestimmt wird[3]). Außerdem spricht für diese Lösung, daß der Valenzwinkel des O-Atoms in mehreren anderen Verbindungen[4]), die ein O-Atom an der Spitze aufweisen, und bei denen keine direkte chemische Bindung zwischen den Basisatomen besteht, meist zwischen 104 und 110° liegt. Das Molekül also mit dem Gesamtspitzenwinkel von 100,6° und den Kraftkonstanten $K = 13{,}5 \cdot 10^5$ und $K' = 7{,}6 \cdot 10^5$ ist unbedingt als das wahrscheinlichste anzusehen. Die Schwingungsrichtungen und Amplitudenverhältnisse der drei Normalschwingungen und ihre Zuordnung zu den beobachteten Banden sind für diese Lösung aus Fig. 3 zu ersehen.

Berlin, I. Physikalisches und physikalisch-chemisches Institut der Universität, im Juni 1935.

---

[1]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931. — [2]) H. Boersch, Monatsh. f. Chem. **65**, 311, 1935. — [3]) *Anmerkung bei der Korrektur*: L. E. Suttow u. L. O. Brockway (Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 473, 1935), die die Struktur des F_2O mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmten, geben für den Winkel FOF $105 \pm 5°$ an. — [4]) Vgl. z. B. H. A. Stuart, Molekülstruktur S. 76 u. 83.

Die elektrische Leitfähigkeit verformter NaCl-Kristalle und ihre kristalline Struktur[1]).

Von **Z. Gyulai** in Szeged (Ungarn).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1935.)

Durch fortschreitendes Tempern von NaCl-Pastillen nähert sich die Ablösungsarbeit der Ionen unter 500° C Temperatur dem für Einkristalle gültigen Wert. Die Polarisationsspannungen treten erst nach intensivem Tempern auf. Durch Heranziehung der Kosselschen molekularen Betrachtungen des Kristallwachstums erfahren die zwei Ionenablösungsarbeiten theoretische Begründung.

1. In einer früheren Mitteilung[2]) habe ich von Versuchen berichtet, in denen ich die elektrische Leitfähigkeit verformter NaCl-Kristalle während der Erholung verfolgt habe. Das Resultat war eine langdauernde stetige Verkleinerung der Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur, und während dieser Zeit eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze. Nach 300 Stunden hat bei einer konstanten Temperatur von $\sim 120^0$ C die spezifische Leitfähigkeit ungefähr den der Pastille angemessenen Wert angenommen, aber damit ist nicht gesagt, daß die Kristalle ihren endgültigen stabilen Zustand erreicht hätten. Der Zweck der folgenden Versuche war festzustellen, nach was für einer Vorbehandlung die bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Druck hergestellten Pastillen ihren endgültigen stabilen Zustand erreichen. Als Zeichen dieses stabilen Zustandes kann man die Konstanten der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit nehmen, und zwar nach der van 't Hoffschen Gleichung

$$\varkappa = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

($\varkappa$ spezifische elektrische Leitfähigkeit, T absolute Temperatur, B Ablösungsarbeit der Ionen, A eine Konstante), welche in der Literatur schon öfters bestimmt wurden[3]). Der B-Wert ist für gut temperiertes Material 10300 und die A-Werte sind zwischen 0,055 und 0,62. Wie wir aber im folgenden sehen werden, erreichen die B-Konstanten nicht für alle Pastillen den hier angegebenen Wert, obwohl sie doch in einem ziemlich stabilen Zustand sind. Als Zeichen hierfür nehme ich die richtige Ausbildung der inneren Polarisationsfelder. Es ist allgemein bekannt, daß in Steinsalzkristallen eine innere Polarisationsspannung entwickelt wird[4]), welche

[1]) Vorgelegt der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 15. April 1935. — [2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **78**, 630, 1932. — [3]) A. Smekal, Handb. d. Phys., 2. Aufl. XXIV/2, 881, 1935. — [4]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **62**, 730, 1930.

experimentell zuerst von Quittner[1]) bestimmt wurde. Nach Quittners Messungen bildet sich die Polarisationsspannung unter ~ 280° C Temperatur aus: Nach meinen Beobachtungen entwickelt sich diese innere Polarisationsspannung erst nach längerdauerndem Tempern.

2. Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente ein NaCl-Präparat pro Analysi von Th. Schuchardt. Vor dem Gebrauch habe ich das Material zur Austreibung des Wassers bis zum Dunkelrot erhitzt. Der Zweck dieser hohen Erhitzung war auch noch ein anderer. M. Kassel[2]) hat nämlich beobachtet, daß bei Erhitzung zu hoher Temperatur die im Kristall befindlichen Verunreinigungen, welche die Leitfähigkeit bedeutend beeinflussen, dissoziieren. Durch diese vorherige Erhitzung wollte ich gerade vermeiden, daß durch die Temperaturänderungen, welche während der Messungen notwendig sind, dieser Einfluß der Verunreinigungen störend auftrete. Nach der Abkühlung wurde das Material im Achatmörser fein zerpulvert und in Stahlformen zu Pastillen gepreßt. Zur Kontaktmasse an den Oberflächen der Pastillen diente zwischen Platinelektroden Hydrokollag. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Nickel-Chromnickel-Thermoelement, von Heraeus und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt unter Nummer 1003 geeicht, bestimmt. Die Pastillen wurden bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenem Drucke hergestellt, wie die Tabelle 1 es zeigt.

Tabelle 1. Herstellungsart der Pastillen.

	Nr.	Temperatur °C	Druck kg/cm²	Zeitdauer des Drucks in Minuten
I.	27	~ 22	10 000	30
	28	~ 22	23 000	0,5 *
II.	29	~ 300	4 800	~ 30
	30	300	3 000	~ 30
	31	400	2 000	~ 30
	32	500	2 000	~ 30
III.	33	100	2 500	~ 30
		Viermal nacheinander abwechselnd gepreßt und nachher 4 Stunden lang auf 500° getempert		

* Presse gesprungen.

3. Das Verhalten der Pastillen Nr. 27 und 28 bei konstanter Temperatur ist schon in der früheren Arbeit angegeben worden[3]). Bei Tem-

[1]) F. Quittner, ZS. f. Phys **64**, 760, 1930. — [2]) M. Kassel, ebenda **90**, 287, 1934. — [3]) Z. Gyulai, l. c.

peraturerhöhung tritt die auffällige Erscheinung ein, daß bis $\sim 200^0$ C stark abfallende Leitfähigkeitswerte gemessen werden. Dies dürfte wohl die Wirkung der Auflockerung der mechanischen Spannungen sein, welche von dem Pressen her noch zurückgeblieben sind. Dieser Vorgang wird noch von einer sehr auffallenden Erscheinung begleitet, welche im folgenden näher beschrieben werden soll.

Wird eine Pastille bei Zimmertemperatur oder nicht über 300^0 C gepreßt, so gehorcht die Leitfähigkeit der Pastille gar nicht dem van 't Hoffschen exponentialen Gesetze, sondern entweder zeigen die Leitfähigkeitswerte bei konstanter Temperatur stark fallende Werte[1]), oder bei steigender Temperatur ebenfalls fallende oder unregelmäßige Werte (Fig. 1, Kurvenstück *a*). Diese Erscheinungen deuten auf sehr intensive innere Umwandlungen in der Pastille. Es ist nun interessant, daß während der Zeit dieser Umwandlungen noch etwas zu beobachten ist. Messen wir nämlich die Leitfähigkeit einer Pastille zwischen 150 bis 300^0 C Temperatur längere Zeit in Stromspannungsschaltung, so werden wir merken, daß der Strommesser zeitweise große Schwankungen zeigt. Die Schwankungen können bis 10% erreichen und minutenlang dauern. Die Schwankungen sind in beiden Richtungen ganz unregelmäßig und manchmal ganz heftig. Auf den ersten Anblick hat man das Gefühl, daß im Stromkreise lockere Kontakte vorhanden seien, aber die wiederholte Wiederkehr der Schwankungen bei jeder neuen Pastille überzeugt uns, daß es sich um eine Erscheinung handelt, welche die ersten Umwandlungen in der Pastille begleitet. Diese Begleiterscheinung ist nicht schwer zu verstehen, man muß nur annehmen, daß sich die Entspannungen und Rekristallisationen auf größere Räume erstrecken, daß sich diese Erscheinungen also nicht stetig von Ion zu Ion her abspielen, sondern manchmal sprungweise größere Kriställchen umfassen. Solche Beobachtungen aber sind schon gemacht worden. Przibram[2]) hat bei tieferen und Müller[3]) bei höheren Temperaturen den Vorgang der Rekristallisation direkt unter dem Mikroskop beobachtet, indem sie das Wachsen eines Kriställchens im Laufe der Zeit verfolgten. Beide haben beobachtet, daß manchmal ein neuer Kristall seine Grenzen sprungweise vorschiebt. Wenn also in einem mikroskopisch beobachtbaren Raum die Ionen ruckweise eine Umorientierung erleiden (sei es durch Entspannung, sei es durch Umkristallisation), so ist ein Sprung in der Leitfähigkeit eine notwendige Folge dieser Erscheinung. Da ich diese Stromschwankungen mit einem Galvanometer von langer Schwingungsdauer beobachtet habe und die Beobachtung mit einem

[1]) Z. Gyulai, l. c. — [2]) K. Przibram, ZS. f. Phys. **67**, 89, 1931. — [3]) H. G. Müller, Phys. ZS. **35**, 647, 1934.

Galvanometer von kurzer Schwingungsdauer viel mehr Einzelheiten verspricht, werde ich die Beobachtungen weiter fortsetzen.

4. Im weiteren verhalten sich diese Pastillen qualitativ so, wie die anderen, für welche ein Beispiel in Fig. 1 dargestellt wird.

Die Pastille Nr. 29 wurde bei $\sim 300^0$ C Temperatur mit 4800 kg/cm^2 gepreßt. Die Ausmessung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit zeigt folgendes. Bei Erhöhung der Temperatur wird die Leitfähigkeit auch größer (Kurvenstück *a*), verweilt man aber bei den einzelnen Temperaturen etwas länger, so zeigen die einzelnen Meßpunkte fallende Tendenz. Bei den einzelnen Meßpunkten sind die Zeiten angegeben, wie lange die Pastille bei dieser Temperatur gewesen ist, und man sieht, daß ein Verweilen von 14 Stunden bei 220^0 C ein Fallen der Leitfähigkeit auf die Hälfte des anfänglichen Wertes verursacht hat. Aber die Pastille ändert sich dadurch soweit, daß sie bei fernerer Temperaturerhöhung eine richtige van't Hoffsche Gerade gibt (Kurvenstück *b*). Daß die Kristalle noch immer nicht in ihrem endgültigen Zustand sind, zeigt die weitere Beobachtung, daß ein dreistündiges Verweilen bei 332^0 C Temperatur ein weiteres Fallen von 27 % in der Leitfähigkeit zur Folge hat und gleichzeitig die Richtung der Temperaturleitfähigkeitsgerade auch geändert wurde. Wie man also sieht, ist die genaue Geradheit der van 't Hoffschen Kurve noch kein Beweis dafür, daß die Kristalle im Gleichgewicht seien. Bei fallender Temperatur erhalten wir das Kurvenstück *c* mit einem anderen Neigungswinkel wie bei *b*, aber doch als eine strenge Gerade. Der *B*-Wert für die Gerade *b* ist 8900 und für

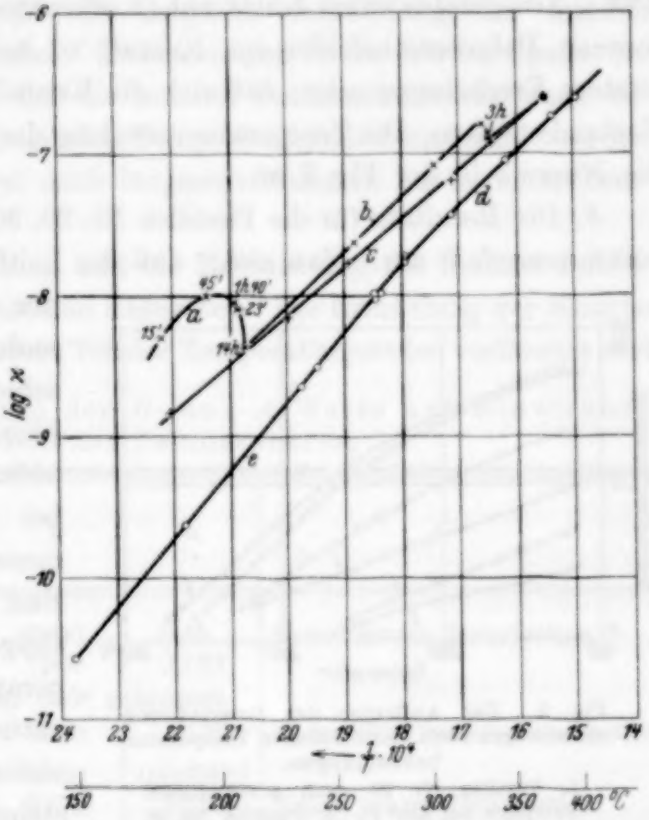


Fig. 1. Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit der Pastille Nr. 29.
a) und *b*) nach verschieden langem Verweilen auf verschiedenen Temperaturen; *c*) bei absteigender Meßtemperatur; *d*) nach 4 stündigem Tempern bei 650° C Temperatur; *e*) abfallender Teil als Zeichen der aufgetretenen Polarisationsspannung.

die Gerade *c* 7900. Das Kurvenstück *c* zeigt auch noch nicht den für die innere Polarisation charakteristischen Knick. Die Pastille wurde nachher in einem elektrischen Ofen bei 650° C Temperatur 4 Stunden lang getempert. Das hat zur Folge, daß die Leitfähigkeitswerte ungefähr auf die Hälfte der früheren sanken und der *B*-Wert für das Kurvenstück *d* wieder größer geworden ist. Dazu kommt aber noch, daß die Temperaturgerade bei ungefähr 280° C Temperatur einen Knick hat (Kurvenstück *e*), es haben sich also die inneren Polarisationsfelder im Kristall zu entwickeln begonnen. Diese letztere Erscheinung zeigt, daß sich die Kristalle schon ihrem endgültigen Zustande nähern. Die Temperaturverteilung der Polarisationsspannung gibt die Kurve 1 in der Fig. 2 an.

5. Die Resultate für die Pastillen Nr. 29, 30, 31, 32 stellt die Tabelle 2 zusammengefaßt dar. Man sieht, daß die Leitfähigkeitswerte bei steigender und fallender Temperatur andere Werte zeigen. Diese Erscheinung ist schon früher bekannt gewesen und es war oft üblich, bei Einkristallen nur bei fallender Temperatur zu messen[1]). Die Abweichungen sind bei den Pastillen bei steigender oder fallender Temperatur jetzt sehr groß. Das ist natürlich, weil die Pastillen aus vielen kleinen Kriställchen bestehen, welche alle einzeln eine Vorgeschichte haben. Die aneinander stoßenden anders orientierten Kristallflächen geben bei jeder kleinen Temperaturänderung Anlaß zu Umorientierungen. Die elektrischen Felder während der Strommessungen können in einzelnen Punkten Kristallisationsvorgänge einleiten. Kossel[2]) führt in seinen Kristallisationsbetrachtungen aus (S. 27), daß die Anlagerung der Ionen in Pulsationen vor sich geht. Wenn eine Ionenreihe schon angefangen wurde, so geht das weitere Aneinanderreihen der Ionen viel leichter

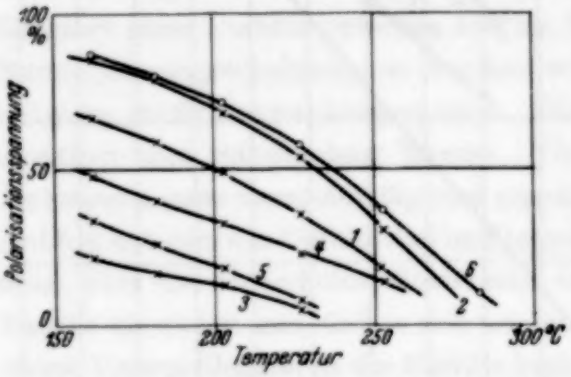


Fig. 2. Das Auftreten der Polarisationsspannungen nach verschiedenen Temperaturbehandlungen.
1. Pastille Nr. 29 nach 4 stündigem Tempern bei 650° C. 2. Pastille Nr. 30 nach 4 stündigem Tempern bei 650° C. 3. Pastille Nr. 31 nach Meßtemperatur 300° C. 4. Pastille Nr. 31 nach 4 stündigem Tempern bei 480° C. 5. Pastille Nr. 32 nach Meßtemperatur 350° C. 6. Pastille Nr. 32 nach 2 stündigem Tempern bei 770° C.

[1]) T.E. Phipps u. E.G. Partridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1331, 1929. — [2]) W. Kossel, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Leipziger Vorträge 1928.

vor sich als im Anfang. Diese Einleitungsvorgänge können durch die elektrischen Felder befördert werden. Die Richtung der Temperaturveränderung wird auch die molekularen Vorgänge anders beeinflussen. Weiter sieht man, daß die B-Werte für die verschiedenen Pastillen sehr verschiedene Werte annehmen können, aber bei fortschreitendem Tempern allmählich größer werden. Die Kristalle werden also durch das Tempern vollkommener. Mit dieser Erscheinung geht die langsame Ausbildung der inneren Polarisationsspannungen parallel. (Bemerkungen in der letzten Spalte der Tabelle 2.) Man sieht also, daß die inneren Polarisationsfelder auch allmählich meistens in den absteigenden Temperaturgraden entwickelt werden und ihre höchsten Werte erst nach längerem Tempern bei höheren Temperaturen erreichen.

In der Fig. 2 sind der Gang und die Entwicklung der inneren Polarisationsspannungen für die Pastillen angegeben. Die Ermittlung der Kurven geschieht dadurch, daß der obere Teil der Temperaturgeraden verlängert und

Tabelle 2. Die Veränderung der B- und A-Werte auf Einwirkung verschiedener Temperaturen.

Nr.	Temperaturbereich in aufsteigender, absteigender Richtung gemessen	B	A	
29	160 → 400° C	8900	0,45	Keine innere Polarisation
	400 → 160° C	7900	0,132	
	4 Stunden lang auf 650° getempert			
	280 ⇄ 400° C	9000	0,182	Unter 280° C innere Polarisation
30	210 → 300° C	5000	0,000223	
	440 → 160° C	8770	0,129	Keine innere Polarisation
	4 Stunden lang auf 650° getempert			
	280 ⇄ 400° C	9250	0,165	Innere Polarisation tritt auf
31	160 → 400° C	8600	0,286	Keine innere Polarisation
	400 → 250° C	9300	0,79	Unter 250° C kleine innere Polarisation
	Auf 480° getempert			
	280 ⇄ 400° C	9670	0,114	Innere Polarisation
32	160 → 420° C	8700		Keine innere Polarisation
	420 → 250° C	9500	0,777	Unter 250° C kleine innere Polarisation
	Auf 750° getempert			
	280 ⇄ 420° C	9830	0,49	Unter 280° C bedeutende innere Polarisation
33	250 → 440° C	10000	0,295	Unter 250° C schwache Polarisation
	440 → 280° C	10230	0,407	Unter 280° C ist die innere Polarisation größer

aus der wirklich gemessenen und verlängerten Temperaturgeraden weiterhin ausgerechnet wird, wie groß die innere Polarisation in der Pastille bei der jeweiligen Temperatur gewesen ist. Die Kurven 3 und 4 der Fig. 2 gelten für die Pastille Nr. 31 und die Kurven 5 und 6 für die Pastille Nr. 32. Beide Kurvenpaare zeigen, daß mit fortschreitender Temperung die inneren Polarisationen immer größer werden. Die Kurven 1 und 2 sind nach Temperung bei höheren Temperatur entstanden.

6. Die Zahlen der Tabelle 2 zeigen, daß die *B*-Werte nach dem Tempern immer größer werden, und zwar in der Reihenfolge, wie die Pastillen bei höheren Temperaturen gepreßt wurden (vgl. die Tabelle 1). Bei der Herstellung der Pastille Nr. 33 wurden Tempern und Pressen nacheinander öfters kombiniert, und zwar so, daß sie bei 100° C unter einem Druck von 2500 kg/cm² gepreßt und nachher auf 500° C Temperatur 4 Stunden lang getempert wurde. Nachher wurde sie wieder auf 100° C abgekühlt und unter dem früheren Drucke gepreßt. Dieser Vorgang wurde viermal nacheinander wiederholt. Die Pastille wurde zur Vermeidung eventueller Beschädigungen nicht aus der Form herausgepreßt, sondern herausgeschnitten. Das Resultat ist (Tabelle 2), daß schon in dem aufsteigenden Temperaturast der *B*-Wert 10000 ist, im absteigenden Ast erreicht der *B*-Wert fast genau die für gut getemperte Einkristalle gültigen Werte. Die Polarisationsspannung ist schon im aufsteigenden Ast vorhanden und im absteigenden Ast fast ganz ausgebildet.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die *B*-Konstanten eines Kristallhaufens (Pastille) den für die Einkristalle gültigen Wert anzunehmen trachten. Dies zeigt aber, daß der Wert der *B*-Konstanten von der Größe der Kristallindividuen unabhängig ist und nur von ihrer Vollkommenheit abhängt. In der Tabelle 2 sind auch die jeweiligen *A*-Werte angegeben, aber vorläufig kann man über diese Werte nichts sagen. In dem folgenden Punkt diskutiere ich den Zusammenhang der hier beobachteten Tatsachen mit der Kristallstruktur.

7. Wir wollen uns nun einmal überlegen, wie groß der Unterschied in der äußeren Form eines Einkristalles und einer Pastille ist, und daß doch die *B*-Werte gleich sein können. Das muß eine tiefere Bedeutung haben. Diese Bedeutung liegt darin, daß der physikalische Zustand der Leitungsionen in beiden Fällen der gleiche ist. Die *A*-Werte sind erst für die Zahl der Leitungsionen maßgebend.

Die Untersuchungen über die *B*-Konstante in dem Temperaturintervall von 300 bis 800° C geben zwei Werte. Nämlich unter 500° C einen Wert von 10300 und über 500° C einen Wert von ungefähr 23000. In dem Temperaturintervall unter 500° C herrscht der viel diskutierte Fall der Lockerionen-

leitung. Die *B*-Werte zeigen also, daß der Zustand der Ionen in diesem tieferen Temperaturintervall in gewissem Sinne im Einkristall und Kristallhaufen gleich sein kann. Es fragt sich nun, ob es einen allgemeineren Gesichtspunkt gibt, welcher die Existenz von zwei Ablösearbeiten und die Gleichheit der kleineren Ablösearbeiten im Fall Einkristall und Kristallhaufen begründen kann. Kossel (l. c.) rechnet in seinen molekulartheoretischen Betrachtungen die Ablösearbeiten für verschieden gelagerte Ionen aus (S. 30, Fig. 9), z. B. für ein Ion an der Ecke eines Würfels, an der Kante, an der Oberfläche, im Inneren usw. Er findet, daß man die kleinste Arbeit leisten muß, wenn man die Ionen einer freien Würfelfläche, und zwar einer angebrochenen Ionenschicht entfernen will. Die größte Arbeit muß man leisten, wenn man ein Ion aus dem Inneren eines vollkommen besetzten Würfels herausziehen will. Für den Wert der letztgenannten Arbeit in seiner schematischen Einheit findet er 1,7476, und für die kleinste Arbeit für die angebrochene Ionenschicht einer freien Würfelfläche findet er 0,8738. Die zwei Werte stehen also zueinander im Verhältnis von 2 zu 1. Die Werte der Ablösungsarbeiten, welche aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit gefunden wurden, sind 23600 und 10300, stehen also auch nahezu wie 2 zu 1 zueinander. Identifizieren wir aber die Leitungsionen in dem tieferen Temperaturgebiet mit den Oberflächenionen der kleinen Kriställchen der Pastille oder mit den Oberflächenionen der freien inneren Flächen eines Einkristalls, worauf schon öfters hingewiesen wurde, so finden wir die Übereinstimmung der *B*-Werte für Einkristall und Kristallhaufen theoretisch begründet.

Es fragt sich nun, wie weit man in einem Einkristall von freien inneren Flächen sprechen darf? In der Literatur ist aber genügend Beobachtungsmaterial vorhanden, welches einmütig Beweise dafür liefert, daß in den Einkristallen auch innere Kanäle und Risse vorhanden sind. Es genügt, wenn ich nur die additiven Färbungsversuche der NaCl-Kristalle von Siedentopf[1]) und die Festigkeitsmessungen an Steinsalz erwähne[2]). Eigene Beobachtungen am Kristallisationsvorgang der Alkalihalogenide[3]) zeigen, daß schon während des Wachsens der Kristalle im Kristallgefüge sehr leicht Lücken entstehen können. Kossel (l. c.) und hauptsächlich Stranszki[4]) diskutierten theoretisch die einzelnen Spezialfälle des Kristallwachstums, welche sehr leicht zu Lücken im Kristallgefüge führen. In einem

[1]) H. Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905. — [2]) Handb. d. Phys. 2. Aufl. XXIV/2, 1934, Artikel von Smekal u. E. Orowan. ZS. f. Kristallogr. (A) **89**, 327, 1934. — [3]) Z. Gyulai, Beobachtungen des Kristallwachstums an Alkalihalogeniden. Erscheint demnächst in der ZS. f. Kristallogr. **91**. — [4]) J. N. Stranszki, ZS. f. phys. Chem. **136**, 259, 1928; (B) **11**, 342, 1931; (B) **17**, 127, 1932.

Einkristall sind also immer Lücken — von kristallographischen Flächen begrenzt — vorhanden. In einem Haufen von Kriställchen in einer Pastille sind die freien Oberflächen noch zahlreicher, aber die einzelnen Kristalle der Pastille sind nach genügendem Tempern genau so vollkommen wie ein Einkristall. Der kleinere *B*-Wert gilt also in einer gut temperierten Pastille oder im Einkristall für die Oberflächenionen. Da die Verschiebung der Oberflächenionen hauptsächlich eine Verschiebung an der Oberfläche ist, sind für die Verschiebung noch etwas kleinere Ablösearbeiten nötig, als es Kossel im Wert 0,8738 für die vollkommene Entfernung ausgerechnet hat. Die durch die Leitfähigkeit gemessenen Werte sind noch dazu Mittelwerte der verschiedenartig gelegenen Oberflächen-, Kanten- usw. Ionen. Nach diesen Überlegungen können wir auch verstehen, warum die innere Polarisation erst nach fortschreitendem Tempern auftritt. Wenn die inneren Lücken und freien Oberflächen auf begrenzte Räume beschränkt sind, so können die Ionen sich nur bis zu den Grenzen verschieben und dort der äußeren Feldstärke entsprechend aufgehäuft werden. Vor dem Tempern bilden in der Pastille diese freien Oberflächen ein zusammenhängendes Netz und dies fällt erst mit fortschreitendem Tempern durch Rekristallisation in einzelne Flächenelemente auseinander; bei diesem Vorgang kommt die innere Polarisation zustande.

Zusammenfassung.

1. Die Pastillen, welche bei tieferen Temperaturen gepreßt wurden, geben am Anfang des Temperns sturzartige Sprünge in der Leitfähigkeit. Es wird auf den wahrscheinlichen Zusammenhang dieser Erscheinung mit den beobachteten sprungartigen Rekristallisationen hingewiesen.

2. Durch Fortschreiten des Temperns werden die Ionenablösungsarbeiten in dem tieferen Temperaturbereich sukzessive größer.

3. Die innere Polarisationsspannung tritt erst nach fortgeschrittenem Tempern in Erscheinung.

4. Die Kosselschen molekularen Betrachtungen begründen theoretisch die durch die Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen zwei Ablösungsarbeiten.

Die Messungen wurden mit Apparaten ausgeführt, welche mir von der Rockefeller-Stiftung und von der Széchenyi Wissenschaftlichen Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden, wofür ich an dieser Stelle meinen tiefsten Dank ausspreche.

Szeged, Experimentelles physikal. Inst. d. Franz Josefs-Univ., April 1935.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl.-Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die $B^3\Pi$-, $C^3\Pi$-Terme des N_2-Moleküls.

Von **A. Budó** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1935.)

Eine entsprechende Entwicklung der von Hill und van Vleck in impliziter Form gegebenen Triplettformel liefert Ausdrücke für die verschiedenen Kombinationsdifferenzserien, aus denen die „wahren" Bandenkonstanten zu ermitteln sind. Auf Grund der für N_2, $B^3\Pi$ und $C^3\Pi$ erhaltenen Konstanten B, D, Y berechnete Kombinationsdifferenzen stimmen mit den experimentell gefundenen im ganzen beobachteten Bereich völlig überein.

Die Energiewerte eines Triplettmolekültermes im allgemeinen intermediären Fall $a-b$ genügen nach Hill und van Vleck der Gleichung[1]):

$$\begin{aligned}&(W+B\Lambda^2)^3 - B(3J^2+3J+2)(W+B\Lambda^2)^2\\&+B^2[-\Lambda^2Y^2+4\Lambda^2Y+3J^2(J+1)^2](W+B\Lambda^2)\\&+B^3[\Lambda^2Y^2(J^2+J+2)-4\Lambda^2Y(J^2+J+1)\\&-J^2(J+1)^2(J-1)(J+2)]=0,\end{aligned}\tag{1}$$

wenn man die Bezeichnungen σ_k, j, λ der Hill-van Vleckschen Gleichung durch die neueren Λ, J, $Y = A/B$ ersetzt.

Hill und van Vleck geben eine Lösung von (1) in der Form einer Potenzreihe von Y^{-1}, die aber im allgemeinen intermediären Fall (wo Y nicht sehr groß ist) nicht brauchbar ist, denn die Koeffizienten der Reihenentwicklung hängen von J in unübersichtlicher Weise ab. Im folgenden wird eine allgemeingültige Lösung angegeben.

Wir setzen zur Abkürzung

$$J(J+1) = \bar{J}$$

und

$$W + B\Lambda^2 = B[w + (\bar{J} + \tfrac{2}{3})].\tag{2}$$

In dieser Weise ergibt sich aus (1) eine Gleichung für w:

$$w^3 - (y_1 + 4\bar{J})w + \tfrac{4}{3}(y_2 - 2\bar{J}) = 0,\tag{3}$$

[1]) E. L. Hill u. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928, besonders S. 261.

wo

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \Lambda^2 Y(Y-4) + \tfrac{4}{3}, \\ y_2 &= \Lambda^2 Y(Y-1) - \tfrac{4}{9} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

die mit der Koppelungskonstante Y zusammenhängenden neuen Konstanten sind.

Die drei Wurzeln der Gleichung (3) sind:

$$w_2 = \frac{2}{3^{1/2}}(y_1 + 4\bar{J})^{1/2} \cos\frac{\varphi}{3},$$

$$w_{1,0} = -\frac{2}{3^{1/2}}(y_1 + 4\bar{J})^{1/2} \cos\left(\frac{\varphi}{3} \pm \frac{\pi}{3}\right).$$

Dabei ist

$$x = \cos\varphi = \frac{2\cdot 3^{1/2}(y_2 - 2\bar{J})}{(y_1 + 4\bar{J})^{3/2}}.$$

Jetzt entwickeln wir die Ausdrücke $\cos\frac{1}{3}(\arccos x)$, $\cos\frac{1}{3}(\arccos x \pm \pi)$ in eine Reihe nach Potenzen von x um die Stelle $x = 0$ und erhalten für die Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned} w_2 &= (y_1+4\bar{J})^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{y_2-2\bar{J}}{y_1+4\bar{J}} - \frac{2}{3}\frac{(y_2-2\bar{J})^2}{(y_1+4\bar{J})^{5/2}} - \frac{32}{27}\frac{(y_2-2\bar{J})^3}{(y_1+4\bar{J})^4} + \cdots \\ w_1 &= \frac{4}{3}\frac{y_2-2\bar{J}}{y_1+4\bar{J}} + \frac{64}{27}\frac{(y_2-2\bar{J})^3}{(y_1+4\bar{J})^4} + \cdots \\ w_0 &= -(y_1+4\bar{J})^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{y_2-2\bar{J}}{y_1+4\bar{J}} + \frac{2}{3}\frac{(y_2-2\bar{J})^2}{(y_1+4\bar{J})^{5/2}} - \frac{32}{27}\frac{(y_2-2\bar{J})^3}{(y_1+4\bar{J})^4} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Energiewerte W bzw. Termwerte F ergeben sich aus (2) und (5) in der üblichen Reihenfolge $\Sigma = +1, 0, -1$ und bei normaler Termordnung:

$$F_2(J) = B\left[J(J+1) + [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}\right], \tag{6a}$$

$$F_1(J) = B\left[J(J+1) + \frac{4}{3}\frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}\right], \tag{6b}$$

$$F_0(J) = B\left[J(J+1) - [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}\right]. \tag{6c}$$

Die additive Konstante $B(-\Lambda^2 + \frac{2}{3})$ und die weiteren, in (5) vorkommenden sehr kleinen Glieder wurden hier weggelassen[1]).

[1]) Der Betrag der vernachlässigten Glieder ist z. B. bei $Y = 20$, $J = 0$ etwa $0{,}05 \cdot B\,\mathrm{cm}^{-1}$ und nimmt mit wachsendem J rasch ab.

Aus den Gleichungen (6) folgt:

$$\tfrac{1}{3}\,[F_2(J) + F_1(J) + F_0(J)] = BJ(J+1),$$

d. h. das arithmetische Mittel der drei Terme genügt der Formel der Singuletterme[1]).

Wird y_1 groß gegen $J(J+1)$, d. h. Y groß gegen J angesetzt, so gehen die Gleichungen (6) in die Hill-van Vleckschе Näherungsformel über (Fall *a*). Die Bedingung $Y \gg J$ ist aber mit wachsendem J immer weniger erfüllt („Übergang von Fall *a* zu Fall *b*"), und wenn $J \gg Y$ ist, nähert sich der mit J variable Teil von $F_2(J)$, $F_1(J)$, $F_0(J)$ der Reihe nach den Grenzwerten $B(J+1)(J+2)$, $BJ(J+1)$, $B(J-1)J$, mit anderen Worten: der variable Teil von $F_2(K)$, $F_1(K)$, $F_0(K)$ nähert sich dem Werte $BK(K+1)$ (Fall *b*).

Ein Vergleich der Meßresultate mit den abgeleiteten Formeln soll zunächst an den $C\,^3\Pi$- und $B\,^3\Pi$-Termen des Stickstoffmoleküls gegeben werden, erstens, weil hier viele Messungen bis zu verhältnismäßig hohen J-Werten bei mehreren Vibrationsniveaus vorliegen und zweitens, weil auf die Unzulänglichkeit der Hill-van Vleckschen Näherungsformel an einem dieser Terme schon hingewiesen wurde[2]).

Aus (6a), (6b), (6c) folgen — falls in vollkommen genügender Näherung $[y_1 + 4(J+1)(J+2)]^{1/2} + [y_1 + 4(J-1)J]^{1/2}$ durch $2[y_1 + 4J(J+1)]^{1/2}$ ersetzt wird — für die Kombinationsdifferenzen die Ausdrücke:

$$\Delta_2 F_2(J) = 4B(J+\tfrac{1}{2})\left[1 + \frac{2}{[y_1 + 4J(J+1)]^{1/2}} + \frac{4}{3}\,\frac{y_1 + 2y_2}{[y_1 + 4(J+1)(J+2)][y_1 + 4(J-1)J]}\right], \quad (7a)$$

$$\Delta_2 F_1(J) = 4B(J+\tfrac{1}{2})\left[1 - \frac{8}{3}\,\frac{y_1 + 2y_2}{[y_1 + 4(J+1)(J+2)]\,[y_1 + 4(J-1)J]}\right], \quad (7b)$$

$$\Delta_2 F_0(J) = 4B(J+\tfrac{1}{2})\left[1 - \frac{2}{[y_1 + 4J(J+1)]^{1/2}} + \frac{4}{3}\,\frac{y_1 + 2y_2}{[y_1 + 4(J+1)(J+2)][y_1 + 4(J-1)J]}\right]. \quad (7c)$$

Diese sind ziemlich komplizierte Funktionen von J und man darf sich nicht wundern, daß das übliche Verfahren für Tripletterme kein gutes Ergebnis bezüglich der Bestimmung der Rotationskonstanten zu liefern imstande war.

---

[1]) Diese Beziehung folgt aus algebraischen Gründen und bleibt auch ohne die oben angebrachten Vernachlässigungen streng gültig. — [2]) S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932, s. S. 141.

Dagegen erfüllt das arithmetische Mittel von Δ_2F_2, Δ_2F_1, Δ_2F_0 die Beziehung:

$$\Delta_2F_m(J) = \tfrac{1}{3}\left[\Delta_2F_2(J) + \Delta_2F_1(J) + \Delta_2F_0(J)\right] = 4B(J+\tfrac{1}{2}).$$

Zur Bestimmung von B muß also $\Delta_2F_m(J)$ und nicht, wie bisher allgemein üblich, die mittlere Triplettkomponente — die nach (7b) gar nicht einfach von J abhängt — einbezogen werden. Zweckmäßigerweise wird noch die obige Formel durch ein Glied von der Form $8D(J+\tfrac{1}{2})^3$ erweitert:

$$\Delta_2F_m(J) = 4B(J+\tfrac{1}{2}) + 8D(J+\tfrac{1}{2})^3. \qquad (8)$$

Um die Rotationskonstanten der als Beispiel gewählten Terme möglichst genau zu erhalten, wurde für die Zustände $C\,^3\Pi$ $v = 0, 1, 2, 3, 4$, für $B\,^3\Pi$ $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12$ das Mittel der Δ_2F_2-, Δ_2F_1-, Δ_2F_0-Werte

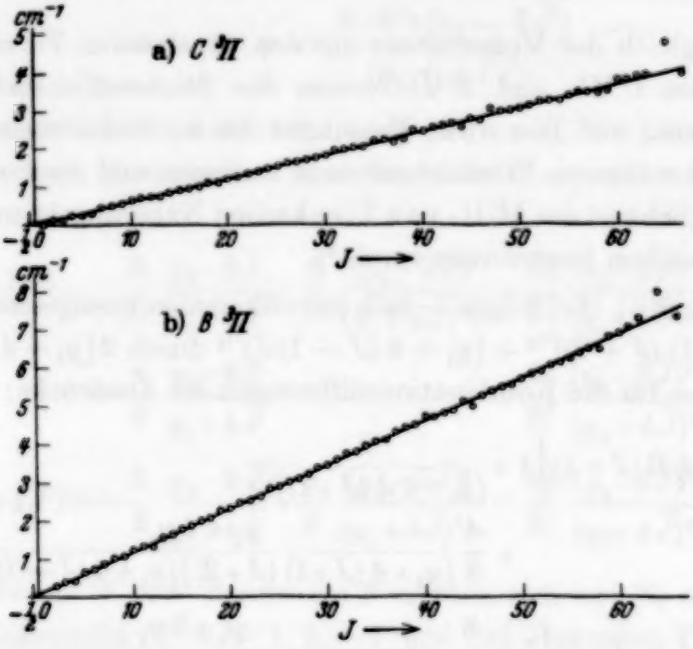


Fig. 1.

aus allen vorhandenen Messungen gebildet[1]). B und D wurden nach der von Büttenbender und Herzberg angewandten Methode bestimmt: bei richtiger Wahl von D muß sich für $\Delta_2F_m(J) - 8D(J+\tfrac{1}{2})^3 - 4\widetilde{B}(J+\tfrac{1}{2})$

[1]) Die hierbei verwendeten Arbeiten sind: Für die ersten positiven Banden S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932; A. van der Ziel, Physica **1**, 353, 1934. — Für die zweiten positiven Banden E. Hulthén u. G. Johansson, ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924; P. Lindau, ebenda **26**, 343, 1924; D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ebenda **84**, 304, 1933; A. Guntsch, ebenda **86**, 262, 1933. (Nur die Daten der ausführlich veröffentlichten 0—0-Bande wurden hier verwendet.); G. Büttenbender u. G. Herzberg, Ann. d. Phys. **21**, 577, 1935; D. Coster, E. W. van Dijk u. A. J. Lameris, Physica **1**, 267, 1935.

eine Gerade mit der Neigung $4 \cdot \Delta B$ ergeben; es ist dann $B = \widetilde{B} + \Delta B$. Fig. 1a bzw. 1b zeigen dies Verfahren bei den Zuständen

$$C\,^3\Pi,\ v = 0\ (\widetilde{B} = 1{,}80) \quad \text{bzw.} \quad B\,^3\Pi\ v = 0\ (\widetilde{B} = 1{,}60),$$

wo die meisten und sich bis zu höchsten J-Werten erstreckenden Messungen vorliegen. Man sieht, daß die Geraden durch die Abszisse $J = -\frac{1}{2}$ gehen, wie es (8) entspricht. (Eine kleine Abweichung von der Geraden zeigt sich nur bei den niedrigsten J-Werten und nur bei den auf Grund der $^3\Pi - {}^3\Sigma$-Banden berechneten Kombinationsdifferenzserien für $v = 5, 12$, wo sich eine negative, und für $v = 6$, wo sich eine positive Abweichung ergibt.) Merkwürdig ist ferner, daß eine Korrektion mit höheren J-Potenzen nicht nötig ist. In den Tabellen 1 und 2 sind die von uns ermittelten Konstanten zusammengestellt[1]).

Tabelle 1. N_2. $C\,^3\Pi$.

v	B (cm^{-1})	$-D$ (10^{-6} cm^{-1})	Y	A (cm^{-1})
0	1,8154	6,0	21,5	39,0
1	1,7932	6,0	21,5	38,5
2	1,7682	6,0	21,4	37,9
3	1,7407	7,5	21,1	36,8
4	1,7012	11,0	20,3	34,5

Tabelle 2. N_2. $B\,^3\Pi$.

v	B (cm^{-1})	$-D$ (10^{-6} cm^{-1})	Y	A (cm^{-1})
0	1,6285	5,8	25,9	42,3
1	1,6108	6,0	26,2	42,2
2	1,5925	6,0	26,4	42,0
3	1,5735	6,0	26,8	42,2
4	1,5554	6,0	27,0	41,9
5	1,5364	6,0		
	1,5364*	4,5*	27,3	42,0
6	1,5172	6,0		
	1,5145*	4,5*	27,6	41,8
12	1,4012*	6,0*	29,4	41,3

Zur Bestimmung der Koppelungskonstante Y wendet man die Meßergebnisse der ersten positiven Stickstoffbanden, für $B\,^3\Pi$ $v = 5, 6, 12$ gegeben von Naudé und van der Ziel, an. Durch Kombination von Bandenlinien, die demselben Rotationszustand des $^3\Sigma$-Niveaus entsprechen,

[1]) Die mit Stern versehenen B- und D-Werte wurden aus den Banden der ersten positiven Gruppe ($^3\Pi$—$^3\Sigma$) bestimmt. — Die sprunghafte Abweichung der Werte der Reihe $C\,^3\Pi$ $v = 4$ von den übrigen ist die Folge der bekannten Störung dieses Zustandes. Siehe z. B. Büttenbender u. Herzberg, a. a. O.

aber verschiedenen Triplettkomponenten des $B^3\Pi$-Zustandes zukommen, wurden Serien der Triplettaufspaltung als Funktion von J hergestellt. Wir benutzten dazu die $F_2(J) - F_0(J) = \delta_{20}(J)$-Kombinationen, deren Zahlenwerte aber, um Raum zu sparen, hier nicht gegeben werden sollen. Wegen der Λ-Verdoppelung sind für jedes $\delta_{20}(J)$ zwei Werte zu erhalten, deren Mittelwert wir nun unter $\delta_{20}(J)$ verstehen wollen. Die Triplettaufspaltungen der äußeren Triplettkomponente des $C^3\Pi$-Zustandes mit $v' = 3, 4$ lassen sich nun aus den 3—5-, 4—6-$C^3\Pi$—$B^3\Pi$-Banden (gemessen von Büttenbender und Herzberg) nach der Gleichung

$$\begin{aligned}\delta_{20}^{(v')}(J) &= P_2(J+1) - P_0(J+1) + \delta_{20}^{(v'')}(J+1)\\ &= R_2(J-1) - R_0(J-1) + \delta_{20}^{(v'')}(J-1) \qquad (9)\end{aligned}$$

bestimmen. Aus anderen $C^3\Pi$—$B^3\Pi$-Banden mit $v' = 3, 4$ ergeben sich auf Grund der Gleichung

$$\delta_{20}^{(v'')}(J) = P_0(J) - P_2(J) + \delta_{20}^{(v')}(J-1) = R_0(J) - R_2(J) + \delta_{20}^{(v')}(J+1) \qquad (10)$$

die Aufspaltungen von weiteren $B^3\Pi$-Zuständen und so fort, bis die Kombinationsserien $\delta_{20}(J)$ für alle ermittelbaren v' und v''-Werte fertig daliegen. Für $\delta_{20}(J)$ ergibt sich

$$\delta_{20}(J) = 2B[y_1 + 4J(J+1)]^{1/2};$$

folglich konnte man aus jeder der experimentell erhaltenen Kombinationen — da B schon bekannt ist — y_1, d. h. auch Y [nach (4)] berechnen. Die in dieser Weise für verschiedene J berechneten Y-Werte zeigen eine systematische Änderung: bei wachsenden J werden sie ein wenig kleiner. Dieses Übel läßt sich beseitigen, wenn man die Formeln (6a), (6b), (6c) mit $DK^2(K+1)^2$ — wo $K = J+1$ für F_2, $K = J$ für F_1, $K = J-1$ für F_0 steht — ergänzt, wodurch

$$\delta_{20}(J) = 2B[y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} + D[(J+1)^2(J+2)^2 - (J-1)^2J^2] \qquad (11)$$

wird. Die mit dieser Korrektion erhaltenen Y-Werte sind von der Rotationsquantenzahl innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung unabhängig. Die Werte von Y, ebenso die von $A = BY$, sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt[1]), in Fig. 2 sind sie als Funktionen von v aufgetragen; merk-

[1]) Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Y-Werte sind Mittelwerte aus mindestens 10 bis 15 Zahlen, die bei verschiedenen J erhalten wurden. Werte, wo die aus den P- und R-Zweigen erhaltenen zwei $\delta_{20}(J)$ [siehe (9), (10)] ziemlich verschieden waren, meistens bei den kleinsten J, wo wahrscheinlich Meßungenauigkeiten im System $^3\Pi$—$^3\Sigma$ vorliegen (siehe Coster, Brons und van der Ziel, a. a. O., S. 306), wurden bei der Berechnung von Y außer Betracht gelassen.

Tabelle 3a. N_2, $C\,^3\Pi$, $v = 0$.

J	$\Delta_2 F_0(J)$		J	$\Delta_2 F_1(J)$		J	$\Delta_2 F_2(J)$	
	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
1	9,92	9,91						
2	16,49	16,53	1	10,46	10,65			
3	23,11	23,20	2	17,78	17,78	1	11,93	12,12
4	29,80	29,89	3	24,97	24,95	2	20,14	20,14
5	36,43	36,63	4	32,24	32,16	3	28,01	28,10
6	43,21	43,42	5	39,51	39,40	4	35,97	35,98
7	50,17	50,27	6	46,74	46,66	5	43,65	43,77
8	57,19	57,16	7	54,15	53,94	6	51,37	51,47
9	64,15	64,09	8	61,22	61,22	7	59,09	59,12
10	71,23	71,07	9	68,53	68,52	8	66,67	66,70
11	78,17	78,08	10	75,79	75,82	9	74,21	74,21
12	85,15	85,12	11	83,13	83,10	10	81,64	81,69
13	92,00	92,18	12	90,40	90,38	11	89,10	89,03
14	99,22	99,26	13	97,70	97,64	12	96,42	96,53
15	106,27	106,35	14	104,96	104,90	13	103,82	103,91
16	113,45	113,47	15	112,16	112,16	14	111,22	111,27
17	120,52	120,60	16	119,38	119,41	15	118,56	118,60
18	127,79	127,72	17	126,63	126,65	16	125,81	125,91
19	134,74	134,86	18	133,85	133,89	17	133,14	133,20
20	142,04	142,00	19	141,11	141,11	18	140,44	140,48
21	149,06	149,15	20	148,31	148,33	19	147,66	147,76
22	156,35	156,29	21	155,51	155,53	20	154,93	155,00
23	163,36	163,43	22	162,71	162,75	21	162,21	162,24
24	170,56	170,58	23	169,96	169,94	22	169,47	169,47
25	177,77	177,71	24	177,13	177,12	23	176,69	176,69
26	184,93	184,84	25	184,30	184,30	24	183,90	183,90
27	191,94	191,99	26	191,51	191,48	25	191,12	191,11
28	199,04	199,11	27	198,65	198,64	26	198,27	198,28
29	206,22	206,23	28	205,81	205,80	27	205,48	205,46
30	213,39	213,36	29	212,92	212,95	28	212,66	212,62
31	220,48	220,47	30	220,13	220,08	29	219,77	219,78
32	227,65	227,57	31	227,37	227,20	30	226,94	226,92
33	234,80	534,66	32	234,39	234,31	31	234,16	234,04
34	241,71	241,74	33	241,52	241,42	32	241,23	241,17
35	249,00	248,83	34	248,54	248,53	33	248,25	248,29
36	256,09	255,90	35	255,79	255,61	34	255,35	255,38
37	263,01	262,95	36	262,78	262,69	35	262,45	262,47
38	269,90	270,01	37	269,42	269,76	36	269,45	269,55
39	277,20	277,05	38	276,70	276,81	37	276,64	276,61
40	284,10	284,08	39	383,97	283,85	38	283,70	283,66
41	291,13	291,10	40	290,92	290,89	39	290,81	290,71
42	298,28	298,12	41	298,17	297,91	40	297,75	297,74
43	305,18	305,11	42	304,96	304,91	41	304,74	304,75
44	311,91	312,10	43	311,93	311,91	42	311,70	311,76
45	319,11	319,08	44	318,84	318,89	43	318,88	318,74
46	325,84	326,04	45	325,88	325,87	44	325,73	325,72
47	333,47	332,99	46	332,86	332,82	45	332,83	332,68
48	339,95	339,92	47	339,79	339,77	46	339,68	339,63
49	346,84	346,85	48	346,78	346,70	47	346,58	346,57
50	353,74	353,77	49	353,60	353,62	48	353,51	353,49
51	360,60	360,66	50	360,47	360,52	49	360,39	360,40
52	367,54	367,54	51	367,39	367,40	50	367,26	267,28

J	$\Delta_2 F_0(J)$		J	$\Delta_2 F_1(J)$		J	$\Delta_2 F_2(J)$	
	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
53	374,38	374,41	52	374,32	374,27	51	374,19	374,16
54	381,20	381,26	53	381,14	381,14	52	381,13	381,03
55	388,07	388,10	54	387,99	387,98	53	387,89	387,87
56	394,94	394,93	55	394,83	394,80	54	394,64	394,70
57	401,67	401,72	56	401,62	401,61	55	401,53	401,51
58	408,22	408,50	57	408,41	408,40	56	408,48	408,31
59	414,93	415,28	58	415,22	415,18	57	415,09	415,09
60	422,13	422,05	59	421,93	421,94	58	421,85	421,86
61	428,64	428,79	60	428,78	428,69	59	428,72	428,60
62	435,35	435,50	61	435,63	435,41	60	435,48	435,33
63	441,40	442,21	62	442,27	442,12	61	442,20	442,04
64	450,40	448,90	63	449,02	448,82	62	449,05	448,74
65	457,05	455,57	64	455,84	455,49	63	456,22	455,41
66	463,35	462,23	65	462,40	462,15	64	—	462,06
67	470,00	468,86	66	469,11	468,78	65	469,50	468,71
68	477,20	475,48	67	475,59	475,40	66	—	475,32
69	483,77	482,06	68	482,18	481,99	67	480,24	481,91
70	490,44	488,63	69	488,35	488,56			
71	497,08	495,19	70	494,77	495,12			
			71	501,34	501,65			
			72	507,56	508,18			
			73	513,92	514,67			
			74	520,44	521,14			

Tabelle 3b. N_2, $B\,^3\Pi$, $v = 0$.

1	9,09	9,03						
2	15,00	15,06	1	—	9,63			
3	21,19	21,11	2	16,30	16,06	1	—	10,65
4	27,12	27,19	3	22,67	22,51	2	17,61	17,73
5	33,25	33,29	4	28,87	28,97	3	24,53	24,77
6	39,40	39,41	5	35,50	35,45	4	31,71	31,77
7	45,64	45,57	6	42,11	41,95	5	38,80	38,73
8	51,90	51,76	7	48,44	48,45	6	45,53	45,62
9	58,15	57,98	8	54,82	54,97	7	52,48	52,48
10	64,35	64,22	9	61,27	61,49	8	59,46	59,29
11	70,62	70,49	10	67,97	68,00	9	66,06	66,05
12	76,71	76,79	11	74,45	74,53	10	72,77	72,79
13	83,31	83,10	12	80,96	81,05	11	79,47	79,49
14	89,44	89,42	13	87,48	87,56	12	86,03	86,15
15	95,77	95,77	14	94,06	94,07	13	92,74	92,80
16	102,07	102,13	15	100,59	100,58	14	99,37	99,43
17	108,54	108,49	16	107,05	107,08	15	106,06	106,02
18	114,81	114,87	17	113,48	113,57	16	112,67	112,60
19	121,42	121,25	18	120,02	120,06	17	119,20	119,17
20	127,62	127,62	19	126,53	126,53	18	125,72	125,71
21	134,08	134,02	20	132,98	133,01	19	132,24	132,25
22	140,38	140,41	21	139,49	139,47	20	138,80	138,77
23	146,80	146,79	22	145,91	145,92	21	145,28	145,28
24	153,29	153,18	23	152,36	152,38	22	151,73	151,77
25	159,74	159,56	24	158,83	158,81	23	158,22	158,25
26	165,88	165,95	25	165,16	165,25	24	164,80	164,72
27	172,27	172,33	26	171,64	171,68	25	171,22	171,19

J	$\Delta_2 F_0(J)$		J	$\Delta_2 F_1(J)$		J	$\Delta_2 F_2(J)$	
	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
28	178,76	178,70	27	178,11	178,09	26	177,81	177,63
29	185,17	185,08	28	184,49	184,51	27	184,11	184,08
30	191,42	191,45	29	190,99	199,91	28	190,53	190,50
31	197,87	197,82	30	197,36	197,31	29	196,97	196,92
32	204,25	204,16	31	203,77	203,69	30	203,41	203,32
33	210,56	210,52	32	210,27	210,07	31	209,76	209,72
34	216,93	216,85	33	216,55	216,43	32	216,25	216,09
35	223,27	223,19	34	222,95	222.78	33	222,44	222,47
36	229,55	229,51	35	229,14	229,13	34	228,86	228,83
37	235,93	235,83	36	235,23	235,47	35	235,27	235,18
38	242,16	242,13	37	241,90	241,79	36	241,61	241,52
39	248,49	248,43	38	248,22	248,11	37	247,89	247,85
40	254,79	254,72	39	254,39	254,42	38	254,29	254,17
41	261,08	261,00	40	260,89	260,71	39	260,58	260,47
42	267,13	267,27	41	266,96	266,99	40	266,88	266,76
43	273,39	273,52	42	273,30	273,25	41	273,02	273,03
44	279,90	279,77	43	279,48	279,52	42	279,37	279,31
45	285,47	286,01	44	285,87	285,76	43	285,57	285,56
46	292,25	292,23	45	292,00	292,00	44	291,95	291,80
47	298,45	298,44	46	298,21	298,21	45	298,07	298,03
48	304,59	304,63	47	304,49	304,42	46	304,23	304,24
49	310,75	310,82	48	310,57	310,61	47	310,43	310,44
50	316,95	316,99	49	316,74	316,80	48	316,63	316,63
51	323,11	323,16	50	322,92	322,97	49	322,75	322,81
52	329,20	329,30	51	329,07	329,15	50	328,95	328,96
53	335,38	335,43	52	335,22	335,25	51	335,11	335,10
54	341,44	341,56	53	341,38	341,39	52	341,18	341,24
55	347,56	347,66	54	347,43	347,49	53	347,33	347,35
56	353,67	353,71	55	353,56	353,58	54	353,41	353,44
57	359,74	359,81	56	359,63	359,66	55	359,41	359,53
58	365,78	365,86	57	365,64	365,71	56	365,52	365,58
59	372,10	371,91	58	371,48	371,77	57	371,66	371,64
60	377,86	377,94	59	377,83	377,80	58	377,63	377,68
61	383,88	383,94	60	383,96	383,81	59	383,67	383,69
62	389,29	389,93	61	389,78	389,80	60	389,80	389,69
63	397,32	395,91	62	396,39	395,79	61	395,92	395,68
64	403,10	401,87	63	402,40	401,75	62	402,22	401,65
65	408,95	407,81	64	407,55	407,70	63	—	407,59
66	414,99	413,73	65	413,59	413,62	64	414,37	413,52
67	421,14	419,63	66	419,53	419,53	65	—	419,43
68	426,62	425,52	67	425,02	425,42	66	423,33	425,32
69	432,73	431,38	68	431,19	431,28			
70	438,68	437,24	69	437,11	437,14			
			70	442,17	442,97			
			71	447,72	448,79			
			72	453,69	454,58			
			73	459,79	460,34			

würdig ist, daß Y für $B\,^3\Pi$ linear mit v wächst, für $C\,^3\Pi$ dagegen mit v abnimmt.

Auf Grund der Tabellen 1 und 2 ergeben sich graphisch die Bandenkonstanten der zwei untersuchten Zustände von N_2:

Tabelle 4.

	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	D_e (cm^{-1})	Y_e	A_e (cm^{-1})
$C\,^3\Pi$	1,8255	0,0249	$-6{,}0 \cdot 10^{-6}$	21,5	39,2
$B\,^3\Pi$	1,6372	0,0189	$-5{,}8 \cdot 10^{-6}$	25,8	42,3

Zur Berechnung der Kombinationsdifferenzen müssen noch die Formeln (7a), (7b) (7c) durch die D-Korrektion erweitert werden. Beachtend, daß diese Korrektion besonders bei größeren J bedeutend ist, wo schon die Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F_2$, $\Delta_2 F_1$, $\Delta_2 F_0$ mit gleichem K näher zueinander stehen, als die mit gleichem J — wie aus den beobachteten Kombinationsdifferenzserien einerseits und aus den Formeln (7) andererseits hervorgeht[1]) —, wählen wir die Form dieser Korrektion nicht als $8\,D\,(J+\frac{1}{2})^3$, sondern als $8\,D\,(K+\frac{1}{2})^3$, in Übereinstimmung mit (11). Dementsprechend *haben wir* (7a) *durch* $8\,D\,(J+\frac{3}{2})^3$, (7b) *durch* $8\,D\,(J+\frac{1}{2})^3$, (7c) *durch* $8\,D\,(J-\frac{1}{2})^3$ *zu ergänzen.* Die auf Grund dieser Formeln mit den schon bekannten B-, D-, Y-Werten berechneten Kombinationsdifferenzen enthält Tabelle 3a bzw. 3b für $C\,^3\Pi$ $v=0$ bzw. $B\,^3\Pi$ $v=0$. Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte, mit Ausnahme der allerletzten ist sehr befriedigend.

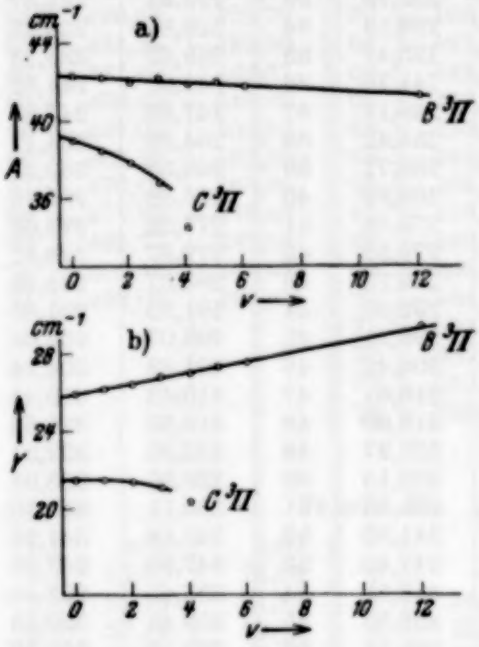


Fig. 2.

In diesen Werten dürfen wir die „wahren" Rotationskonstanten erblicken, während die bisherige Methode, die nur die „mittlere" Termkomponente benutzte, nur „effektive" B- und D-Werten lieferte. Wie Formel (6b) zeigt, besitzt diese „mittlere" Komponente keine einfache Form, betreffend der Abhängigkeit von J. Sie wurde von verschiedenen Forschern

[1]) Aus (7) erhalten wir nämlich unter Vernachlässigung der, für größere J kleinen, letzten Glieder:

$$\Delta_2 F_2(K) = 4\,B(K+\tfrac{1}{2}) - 4\,B\left[1-\left(1+\frac{y_1}{4\,(K-1)\,K}\right)^{-1/2}\right],$$

$$\Delta_2 F_1(K) = 4\,B(K+\tfrac{1}{2}),$$

$$\Delta_2 F_0(K) = 4\,B(K+\tfrac{1}{2}) + 4\,B\left[1-\left(1+\frac{y_1}{(K+1)\,(K+2)}\right)^{-1/2}\right].$$

mit verschiedenen Näherungsformeln [meistens Potenzreihe von $(J + \frac{1}{2})$] approximiert. Die Unzulänglichkeit solcher Approximationen veranlaßte Guntsch[1]) die Abweichungen der beobachteten Kombinationsdifferenzserien von den mit „effektiven" B und D berechneten in einer besonderen Figur (seine Fig. 2) darzustellen. Er machte über die Form dieser Abweichungskurve $\Delta_2 \Phi(J)$ keine besonderen Ansätze; in einer an seine Arbeit

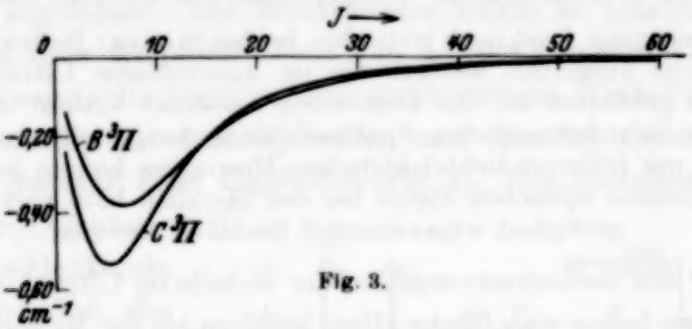


Fig. 3.

anschließende Bemerkung (s. S. 662) wurde von Herzberg schon die Notwendigkeit einer theoretischen Formel betont. — Die Fig. 3 gibt den Verlauf der Größe (für $v' = 0$, bzw. $v'' = 0$)

$$-4B(J+\tfrac{1}{2}) \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{y_1 + 2y_2}{[y_1 - 4(J+1)(J+2)][y_1 + 4(J-1)J]},$$

in welcher wir auf Grund der Formel (7 b) die „wahre" Form des Guntschschen $\Delta_2 \Phi(J)$ erblicken wollen, als Funktion von J wieder. Man sieht, daß der Charakter dieser und der Guntschschen Kurve derselbe sei.

Vorliegende Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften — das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter Leitung des Herrn Professor B. Pogány steht — ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Privatdozenten R. Schmid und insbesondere dem Herrn L. Gerö für manchen Rat meinen besten Dank auszusprechen.

[1]) A. Guntsch, Ann. d. Phys. **22**, 657, 1935 (besonders S. 660).

Die Reflexion einiger Metalle (Cu, Zn, Ni, Ag, Hochheimsche Legierung) im Spektralbereich von 300 bis 186 mμ.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1935.)

Mit den vorliegenden (und noch weiterhin beabsichtigten) Reflexionsmessungen soll eine Lücke ausgefüllt werden, die im kurzwelligen Ultraviolett für die Metalle offen geblieben ist. Es konnte ein *anomaler* Verlauf des Reflexionsvermögens in dem betrachteten Spektralbereich festgestellt werden. Im Zusammenhang mit früheren lichtelektrischen Messungen konnte jetzt eine wegen der unzureichenden optischen Daten bei den Metallen bloß vermutete Gesetzmäßigkeit experimentell bestätigt werden.

Die über das Reflexionsvermögen der Metalle im Ultraviolett vorliegenden Messungen lassen eine Lücke offen, insofern als die Meßpunkte spektral zu weit auseinander liegen und daher nicht ausreichen, um den genauen Verlauf der Reflexionskurven zu erkennen. Außerdem erstrecken sich die Messungen zumeist nur bis zur Quecksilberlinie 254 mμ, so daß über das optische Verhalten im kurzwelligen Ultraviolett noch Unklarheit besteht[1]). Der Grund für diese experimentellen Lücken liegt wohl in der fast ausschließlichen Benutzung der Quarzlampe, die zwar wegen ihres kräftigen Linienspektrums Vorteile bietet, aber in jenen Fällen nicht ausreichen kann, wo ein *kontinuierliches* Spektrum erforderlich ist. Dies ist der Fall bei Aufnahme der optischen Kurven, in denen innerhalb eines engen Spektralbereichs Anomalien auftreten können.

Die hier notwendige Ergänzung durchzuführen wurde mir ermöglicht durch Benutzung einer wasserstoffgefüllten Lauschen Röhre, die ein im kurzwelligen Ultraviolett kräftiges kontinuierliches Spektrum liefert und die mir bereits zur genauen Aufnahme lichtelektrischer Kurven in diesem Spektralgebiet gute Dienste geleistet hat. Im Zusammenhange mit diesen lichtelektrischen Messungen war mir die Kenntnis des genauen Verlaufs der Reflexionskurven erwünscht, um damit die nach Analogie zu anderen Resultaten vermutete Korrespondenz zwischen den lichtelektrischen selektiven Maxima und optischen Anomalien (bzw. Eigenschwingungen[2])] auch in diesen Fällen experimentell zu bestätigen.

Versuchsanordnung. Es wurden die bereits früher[3]) beschriebenen Apparate benutzt (Lauschesches Entladungsrohr bzw. Quarzlampe als Licht-

[1]) Es handelt sich um das Spektralgebiet von 250 bis 200 mμ, worüber noch keine genauen Messungen vorliegen. — [2]) Franz Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 521, 1933; **92**, 359, 1934. — [3]) Franz Hlučka, ebenda **81**, 66, 1933.

quelle, Monochromator $f\,1:4{,}5$ von Leiss, Photozelle, Gaede-Pumpe, Quadrantenelektrometer). Die Messung des einfallenden und reflektierten Lichtes erfolgte mittels einer selbstkonstruierten Photozelle mit Silberkathode, die während der ganzen Versuchsdauer evakuiert blieb. Der Austrittsspalt des Monochromators war auf 1 mm geöffnet und ließ einen Wellenbereich von etwa 5 mμ durch; er wurde mittels einer Quarzlinse auf die Kathode abgebildet. Das Elektrometer wurde in Quadrantschaltung verwendet bei einer Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-4}$ Volt/mm. Zur Messung der Reflexion wurde der Strahlenkegel unter spitzem Winkel durch den zu messenden Metallspiegel zurückgeworfen und der Austrittsspalt auf die entsprechend gestellte Zelle abgebildet (Fig. 1). Der Einfallswinkel betrug etwa 6^0, der Öffnungswinkel des Strahlenkegels etwa $2^1/_2{}^0$, so daß die maximale Abweichung von senkrechter Inzidenz bloß $8^1/_2{}^0$ erreichte. Bei dieser Anordnung waren keinerlei Korrekturen wegen irgendwelcher Lichtverluste bei der Messung des reflektierten Lichtes erforderlich, da die Spaltabbildung in ganz gleicher Weise erfolgte wie bei der Messung des einfallenden Lichtes. Das einfallende Licht wurde vor und nach jeder Meßreihe gemessen, um eine eventuelle Änderung der Empfindlichkeit der Photozelle entsprechend berücksichtigen zu können.

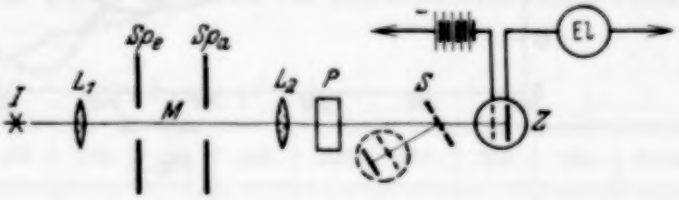


Fig. 1.
I = Lichtquelle. $L_{1,2}$ = Quarzlinsen. $Sp_{e,a}$ = Spalte des Monochromators M. P = Foucaultsches Prisma. S = Metallspiegel. Z = Photozelle. El = Quadrantenelektrometer.

Ergebnis. Der Messung wurden dieselben Metalle unterworfen, deren lichtelektrisches Verhalten bereits in früheren Arbeiten bestimmt worden war [1]) (Cu, Zn, Ni, Ag), ferner ein Spiegel aus Hochheimscher Legierung, den mir Herr Professor Dr. Schaefer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. Auf die Messung von Pt und Au wurde verzichtet, da sich die zur Verfügung stehenden dünnen Bleche nicht als Spiegel einschleifen ließen. Die früher durchgeführten lichtelektrischen Messungen hatten das Resultat ergeben, daß jedes selektive Maximum auf eine optische Anomalie Eigenschwingung) hindeutet, welche nahezu die gleiche spektrale Lage hat. Wie aus den Kurven Fig. 2 ersichtlich, zeigen die Reflexionskurven in der Umgebung von 200 mμ tatsächlich die erwartete Erhebung, die den dort

[1]) Franz Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 76, 1933; **84**, 364, 1933; **92**, 359, 1934.

beobachteten lichtelektrischen selektiven Maxima korrespondiert. Und zwar scheint es, daß auch in den Reflexionskurven (wenigstens in diesem Spektralbereich) die zwei nahe einander gelegenen Maxima auftreten, die in den lichtelektrischen Kurven zum Ausdruck kommen[1]). Diese Erscheinung trifft

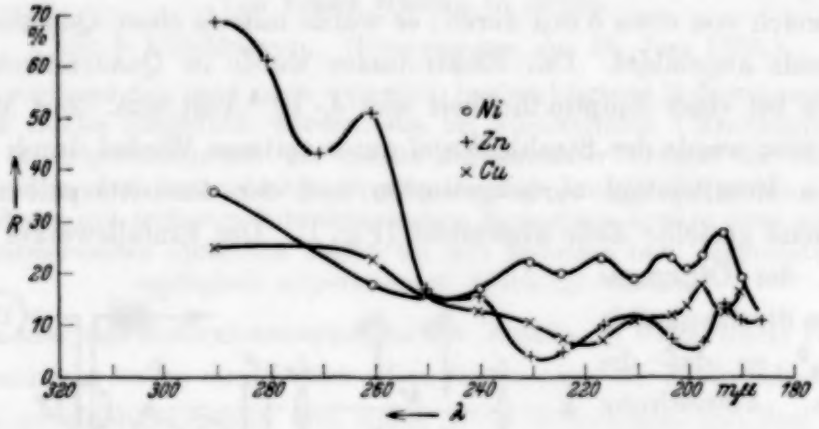


Fig. 2.

auch zu bei den längerwelligen Maxima von Nickel, die bei 215 und 230 mμ einander sehr gut korrespondieren; ferner bei Zink im Bereich von 250 bis 270 mμ, und bei Silber im Bereich um 300 mμ. Für Silber ist ein Reflexionsmaximum für $\lambda < 200$ mμ angedeutet; der Verlauf der Reflexionskurve in der Umgebung von 300 mμ wird weiter unten erörtert werden, da erst die

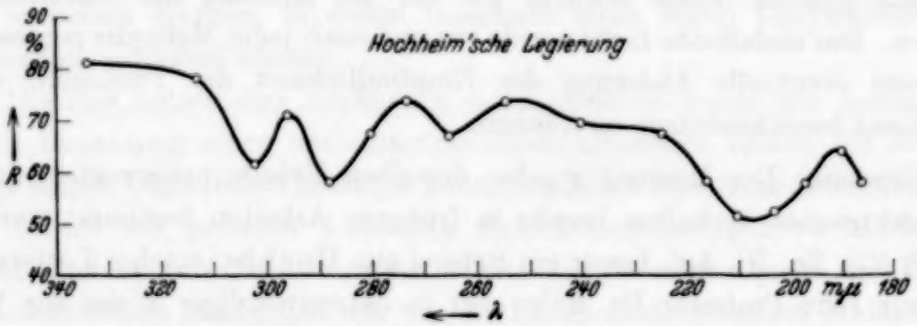


Fig. 3.

Messungen im *polarisierten* Licht hierüber näheren Aufschluß geben. Nachdem in dem letztgenannten Spektralgebiet die Empfindlichkeit der Apparatur noch hinreichte, um Messungen mit *polarisiertem* Licht durchzuführen, wurden für Zink und Silber die Reflexionskurven aufgenommen, worüber weiter unten berichtet wird.

---

[1]) Franz Hlučka, ZS. f. Phys. **92**, 359, 1934.

Die Werte des berechneten Reflexionsvermögens sind in Tabelle 1 eingetragen. Soweit Messungen anderer Autoren vorliegen, zeigt sich guter Anschluß, wobei zu berücksichtigen ist, daß hier wegen der Empfindlichkeit der Metalloberflächen keine völlige Übereinstimmung erwartet werden kann. Der maximale Meßfehler (im Bereich der kleinsten Ausschläge des Elektrometers) wurde auf etwa 10% geschätzt. Das Hauptinteresse dieser Arbeit liegt jedoch auf dem *relativen* Verlauf des Reflexionsvermögens in dem betrachteten Spektralgebiet.

Die Reflexionsmessung an dem Hochheimschen Metallspiegel[1]) ergab ein erstaunlich hohes Reflexionsvermögen im kurzwelligen Ultraviolett, das jenes aller anderen Metalle weit übertrifft (Fig. 3). Dieser Spiegel wird daher dem Bedürfnis nach einem guten Reflektor für ultraviolettes Licht vollauf Rechnung tragen.

Tabelle 1.

Wellenlänge λ	186	190	193	197	200	203	210	216	224	230 mμ
Kupfer		16	12,5	17,5	13,5	11,5	10,5	7	7	10
Zink	10,5	10,5	13,5	6,5		7		9,5	4	3,5
Nickel	12	19	28	23	21	23	18,5	22,5	20	22
Hochheimsche Legierung . .	58	64		57		52	51	58	67	
Silber		21,2	15,6	8,3	8	5,5	6,3	4,7		6,4

Wellenlänge λ	240	250	254	260	265	270	273	280	288	290	313 mμ
Kupfer	12,5	15,5		22,5						25	
Zink	15	16		51		43		61		68	
Nickel	16,5			17,5						36	
Hochheimsche Legierung . .	69,5		73,5		66,9		74	67,3	58,2		77,8
Silber	15,5			30,5		34				22	

Messungen im polarisierten Licht. Bei diesen Messungen wurde dem Metallspiegel ein Foucaultsches Prisma vorgeschaltet. Der Einfallswinkel betrug 50°. Mit Benutzung der Quarzlampe war die Intensität des einfallenden Lichtes soweit hinreichend, um die Reflexion im Bereich von 313 bis 254 mμ messen zu können. Das Ergebnis ist sehr bemerkenswert: es zeigt sich deutlich, daß in dem steilen Abfall der Reflexionskurve bei Zink und

[1]) Die Reflexion des Hochheimschen Spiegels wurde bereits von C. v. Fragstein (Ann. d. Phys. **17**, 1, 1933) untersucht, doch liegen dort die Meßpunkte weiter auseinander und reichen nicht soweit ins kurzwellige Ultraviolett hinein. Daher kommen in der Reflexionskurve die Details nicht zum Ausdruck, die in der vorliegenden Messung ermittelt werden konnten.

Silber in der Nähe von 300 mμ noch zwei Maxima eingelagert sind, und zwar für beide Metalle ungefähr bei 280 und 250 mμ (Tabelle 2, Fig. 4, 5). Der Verlauf der Reflexionskurven zeigt dort große Ähnlichkeit mit jenem der entsprechenden lichtelektrischen Stromkurven[1]). Daher dürfte wohl der

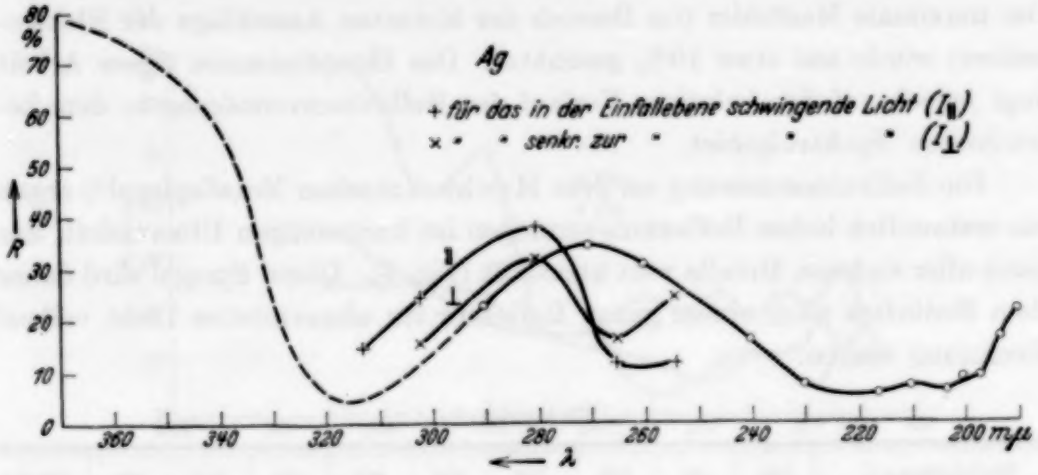

Ag
+ für das in der Einfallebene schwingende Licht ($I_\parallel$)
× • • senkr. zur • • • ($I_\perp$)
R
λ
80 % 70 60 50 40 30 20 10 0
360 340 320 300 280 260 240 220 200 mμ

Fig. 4.

Schluß berechtigt sein, daß die in diesen Kurven auftretenden selektiven Maxima (deren je eines als der Parallel- bzw. der Normalkomponente des Lichtvektors zugehörig erkannt wurde) diesen Reflexionsmaxima zuzuordnen sind. Der Vergleich mit den Reflexionskurven bei *nicht*polarisiertem Licht läßt erkennen, daß für Silber das Reflexionsmaximum bei 270 mμ in 2 Maxima bei 280 und 250 mμ zerlegt erscheint, so daß also die (bei 330 bzw. 320 mμ liegenden) selektiven lichtelektrischen Maxima gegenüber den Reflexionsmaxima beträchtlich langwelliger sind, als es vergleichsweise in anderen Fällen festgestellt werden konnte[2]). Silber zeigt aber ein eigenartiges optisches Verhalten, das darin zum Ausdruck kommt, daß das Reflexionsvermögen noch sehr hohe Werte hat, während (von der langwelligen Seite her) der Brechungsindex n, der dort ebenfalls einen Abfall aufweisen sollte, bereits sehr niedrig ist. Bei Zink hingegen entspricht die Lage der Reflexionsmaxima (bei 280 und 250 mμ) ziemlich genau jener der selektiven Maxima

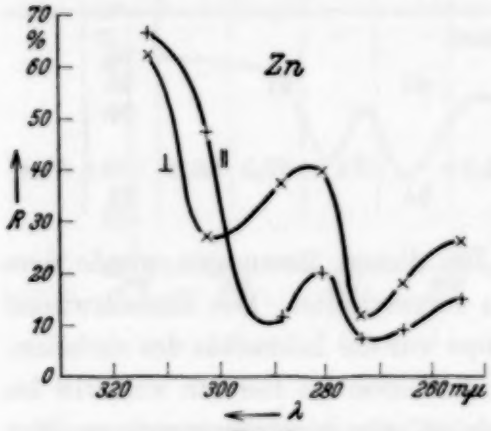


Fig. 5.

[1]) Siehe Franz Hlučka, ZS. f. Phys. **92**, 359, 1934. — [2]) Siehe ebenda **81**, 66, 1933.

(bei 270 und 250 mμ). Ferner zeigen beide Maxima gegenüber den ihnen entsprechenden in der Reflexionskurve für *nicht*polarisiertes Licht eine Verschiebung nach der längerwelligen Seite. Im Unterschied zum lichtelektrischen Verhalten sind in den Reflexionskurven *beide* Maxima ausgeprägt, während in den lichtelektrischen Stromkurven abweichend nur die Maxima auftreten, die den jeweils wirksamen Lichtvektorkomponenten entsprechen. Immerhin ist der in den lichtelektrischen Stromkurven für die beiden Polarisationsrichtungen zum Ausdruck kommende Unterschied auch in den Reflexionskurven insofern angedeutet, als in jener für $J_{\parallel}$ das *länger*wellige Maximum relativ stärker zum Ausdruck kommt, dem in der entsprechenden Stromkurve die selektive Überhöhung entspricht. Ein gemeinsames Verhalten beider Kurvenpaare kommt darin zum Ausdruck, daß bei längeren Wellen eine Erhöhung, bei kürzeren eine Erniedrigung in der Kurve für $J_{\parallel}$ gegenüber jener für $J_{\perp}$ zu beobachten ist. Diese Feststellungen müssen vorläufig genügen, bis es möglich sein wird, die Reflexionskurven in dem ganzen in Betracht kommenden Spektralbereich genau durchzumessen. Dann wird auch über das optische Verhalten im polarisierten Licht und den Zusammenhang mit dem selektiven lichtelektrischen Effekt ein vollständiges Urteil abgegeben werden können.

Tabelle 2.

Wellenlänge λ	254	265	273	280	288	296	302	313 mμ
Silber $J_{\parallel}$	11,2	10,6		37,5			23,8	14,2
Silber $J_{\perp}$	23,8	15,4		31,3			15	
Zink $J_{\parallel}$	15	8,9	7,2	20	11,3		47,6	66,6
Zink $J_{\perp}$	26,6	17,9	11,3	39,8	37,3		27	62,3

Herrn Institutsvorstand Professor Dr. E. Lohr danke ich herzlichst für die stets bereitwillig gewährte Unterstützung durch Bereitstellung von Hilfsmitteln und persönliche Beratung.

Brünn, Physikal. Institut d. Deutsch. Techn. Hochschule, Juni 1935.

Zur Theorie der Polarisation der Photolumineszenz von Farbstofflösungen.

Von **A. Jabłoński** in Warschau.

(Eingegangen am 4. Juli 1935.)

Es wurden Formeln für den Depolarisationsgrad ϱ_0 der Photolumineszenz der rotationsfreien Moleküle abgeleitet. Voraussetzungen: der Emissionsvorgang ist von dem Absorptionsvorgang zeitlich getrennt; jedem Elektronenübergang gehört ein besonderer anisotroper räumlicher Ersatzoszillator zu; die Schwingungsrichtung bei der Emission ist von derjenigen des erregenden Lichtes unabhängig — die Intensitätskomponenten des von einem Molekül emittierten Lumineszenzlichtes nach seinen Hauptachsen sind immer den entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten proportional; die drei Komponenten sind inkohärent; die Erregungswahrscheinlichkeit des einzelnen Moleküls hängt von der Orientierung seiner Hauptachsen gegen die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung ab. Falls die Erregung in der unmittelbar zur Photolumineszenzbande gehörenden Absorptionsbande stattfindet, so ergibt sich für polarisierte Erregung ϱ_0 gleich $^1/_3$ bis 1, je nach dem Anisotropiegrad des Ersatzoszillators ($\varrho_0 = 1$ für vollkommen isotrope und $\varrho_0 = {}^1/_3$ für vollkommen anisotrope Moleküle). Erfolgt die Erregung mittelbar durch Absorption in einer nicht direkt mit der Lumineszenzbande verbundenen Absorptionsbande, so gilt $^1/_3 \leqq \varrho_0 \leqq 2$, es können also auch negative Werte des Polarisationsgrades $P_0 \left(= \dfrac{1-\varrho_0}{1+\varrho_0}\right)$ (bis $-{}^1/_3$) auftreten.

1. Einleitung.

Die Theorie der Polarisation der Photolumineszenz (eher jedoch der Fluoreszenz) wurde dank den Arbeiten von Wawilow, Lewschin und Perrin entwickelt[1]). Die depolarisierende Wirkung der thermischen (Brownschen) Rotationsbewegung der fluoreszierenden Moleküle wurde in zufriedenstellender Weise durch die Perrinsche Theorie wiedergegeben. Für die Erregung mit dem linear polarisierten Licht und der Beobachtung der senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes austretenden Fluoreszenzstrahlung ist nach Perrin der Polarisationsgrad P gleich:

$$P = P_0 \frac{1}{1 + (1 - \frac{1}{3} P_0)\, \varphi\, \tau}, \quad \text{wo } \varphi = \frac{k\,T}{v\,\eta} \tag{1}$$

ist. Hier bedeuten: k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, η die Viskositätskonstante des Lösungsmittels, v das Volumen und

[1]) S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923; W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925; Fr Perrin, C. R. **180**, 581, 1925; **182**, 219, 1926; Journ. de phys. (6) **7**, 390, 1926; Ann. de phys. **12**, 169, 1929.

τ die mittlere Leuchtdauer der fluoreszierenden Moleküle. P_0 ist der Polarisationsgrad für $\varphi = 0$, also für rotationsfreie Moleküle. Diesen Grenzwert der Polarisation (nach Perrin „polarisation fondamentale") wollen wir kurz Grundpolarisationsgrad nennen.

Benutzt man den Depolarisationsgrad $\varrho = 1 - P/1 + P$ statt P, so läßt sich die Gleichung (1) folgendermaßen umschreiben[1]):

$$\varrho = \frac{\varphi\tau(1 + 2\varrho_0) + 3\varrho_0}{\varphi\tau(1 + 2\varrho_0) + 3}, \tag{2}$$

wo ϱ_0 den Depolarisationsgrad für nicht rotierende Moleküle (den Grunddepolarisationsgrad) bedeutet. Die für die isotrope Richtungsverteilung der Farbmolekülachsen experimentell gefundenen P_0-Werte überschreiten nie 50%. In manchen Fällen treten auch negative Werte von P_0 auf[2]). Man darf wohl für festgestellt halten, daß immer $\varrho_0 \geqq 1/3$. Die höchsten experimentell gefundenen P_0-Werte sind wesentlich niedriger als diejenigen bei Rayleigh-Streuung[3]). Zur Erklärung dieses Sachverhaltes wurden verschiedene Hypothesen herangezogen. Wawilow und Lewschin ordnen den Farbmolekülen lineare (also vollkommen anisotrope) virtuelle Oszillatoren zu und bekommen für den Grundpolarisationsgrad den Wert $1/2$ ($\varrho_0 = 1/3$); derselbe Wert ergibt sich auch nach der Rayleigh-Cabannesschen Formel[4]) für das durch vollkommen anisotrope Oszillatoren zerstreute Licht.

Würde man den Molekülen elliptische Oszillatoren zuordnen, so bekäme man nach Perrin[5])

$$P_0 = \frac{1 - \varepsilon^2 + \varepsilon^4}{7(1 - \varepsilon^2) + 2\varepsilon^4}, \tag{3}$$

wo ε die Exzentrizität der Ellipse bedeutet. Aus (3) ist ersichtlich, daß $1/7 \leqq P_0 \leqq 1/2$; $P_0 = 1/7$ für $\varepsilon = 0$ (Kreisoszillator) und $P_0 = 1/2$ für $\varepsilon = 1$ (linearer Oszillator). Nach Perrin selbst ist die Hypothese der elliptischen Oszillatoren nicht stichhaltig, da bei Erregung mit zirkularpolarisiertem Licht eine teilweise zirkulare Polarisation der Fluoreszenz (im Gegensatz zu der Erfahrung) zu erwarten wäre.

---

[1]) Vgl. A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **95**, 53, 1935. — [2]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **55**, 690, 1932; S. M. Mitra, Ind. Journ. of Phys. **8**, 171, 1933; J. Cahen, Journ. chim. phys. **30**, 420, 1933; A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A) 1935, 30. — [3]) So findet z. B. Frl. J. Cahen (l. c.) für verschiedene Farbstoffe P_0-Werte von 27 bis 47%. Nach Frl. M. Makowiecka (Acta Phys. Pol. **2**, 361, 1934) ist P_0 für Fluorocyklen gleich 15,4%. — [4]) Siehe unten Gleichung (16). [5]) F. Perrin, Ann. de phys., l. c.

Für einen linearen Oszillator, dessen Achsenrichtung schnelle unregelmäßige Bewegungen um eine mittlere Lage ausführt, gibt Perrin folgende Formel an:

$$P_0 = \frac{9u^2 - 6u + 1}{3u^2 - 2u + 7}, \tag{4}$$

wo u das mittlere Kosinusquadrat des Winkels zwischen verschiedenen Lagen der Oszillatorachse und deren mittlerer Lage ist.

Die letzte von Perrin diskutierte Hypothese ist: der der Emission zugeordnete lineare Oszillator bildet einen Winkel α mit dem der Absorption zugeordneten linearen Oszillator. Für diesen Fall, der einer mittelbaren Erregung der Fluoreszenz durch ein höheres Elektronenniveau entspricht, bekommt Perrin:

$$P_0 = \frac{3\cos^2\alpha - 1}{\cos^2\alpha + 3}. \tag{5}$$

Die sich aus dieser Gleichung für P_0 ergebenden Grenzen sind $+ {}^1/_2$ und $- {}^1/_3$. Es sind also auch negative Werte möglich.

Die Annahme verschiedener und verschieden gerichteter Oszillatoren für verschiedene Elektronensprünge im Molekül wurde später von mir[1]) zur Erklärung der Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der erregenden Wellenlänge und der negativen Polarisation der Fluoreszenz[2]) und der Phosphoreszenz[3]) herangezogen. Eine ähnliche Annahme wurde auch von P. Pringsheim gemacht. Ich bedauere sehr, die Arbeiten von Perrin und von Pringsheim in meinen früheren Mitteilungen[1]) nicht zitiert zu haben; leider waren diese Arbeiten damals mir noch nicht bekannt.

Wie gesagt, ist die Hypothese der elliptischen Oszillatoren nicht mit der Erfahrung verträglich. Die Annahme der linearen Oszillatoren ist wohl zu eng. Wir wollen hier die Voraussetzung eines linearen Oszillators durch eine allgemeinere eines räumlichen anisotropen Oszillators ersetzen und eine der Polarisierbarkeitstheorie der Lichtzerstreuung ähnliche Theorie der Photolumineszenz entwickeln. Die Theorie enthält als Sonderfälle den von Wawilow und Lewschin berechneten sowie auch den durch die Perrinsche Gleichung (5) dargestellten.

---

[1]) A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A) **14**, 1934; ZS. f. Phys. **94**, 38, 1934; Bull. de l'Acad. Pol. (A), 1935, 30. — [2]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **55**, 690, 1929. — [3]) A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A) **30**, 1935. Außer dem da mitgeteilten Falle der negativen Polarisation der bei den tiefen Temperaturen auftretenden Phosphoreszenzbande des doppelbrechenden Trypaflavincellophanphosphors wurde eine ähnliche Erscheinung für einen Euchrysincellophanphosphor beobachtet: $P_0 = -27$ und -11%. Für einen isotropen Euchrysincellophanphosphor ergab sich jedoch $P_0 = -3{,}3\%$. Für doppelbrechenden Rhodulingelbphosphor ist $P_0 = 0$.

2. Ableitung der Formeln für den Grunddepolarisationsgrad der Photolumineszenz.

Es wurde in einer früheren Arbeit[1]) bemerkt, daß man im Fall der Photolumineszenz von Lösungen annehmen darf, daß sich auch während der Wirkung der erregenden Strahlung ein Prozentsatz der Moleküle im angeregten Zustand befindet, so wie es von der älteren Quantentheorie angenommen wurde. Es wird ja in Flüssigkeiten die Kohärenz verschiedener Zustände ständig gestört. Das bewirkt, daß außer den kohärenten sekundären Wellen, deren Existenz zur Erklärung der Dispersionserscheinungen angenommen werden muß, auch die inkohärenten Wellen, die mit der Eigenfrequenz des Lumineszenzzentrums emittiert werden, existieren. Allerdings ist die Eigenfrequenz keine scharf definierte Größe, da sie vom augenblicklichen Stand aller Kernbewegungen und der Konfiguration der Kerne im Lumineszenzzentrum abhängt. Die inkohärenten Wellen entsprechen der Photolumineszenz der gelösten Substanz. Die spektrale Zusammensetzung des dabei emittierten Lichtes ist im allgemeinen von der des absorbierten Lichtes verschieden. Da der Emissionsvorgang von dem Absorptionsvorgang zeitlich getrennt ist und die Moleküle während der Verweilzeit im angeregten Zustand ständigen Störungen unterworfen sind, ist wohl nicht anzunehmen, daß das Molekül die Schwingungsrichtung des durch die erregende Strahlung induzierten elektrischen Momentes auch bei der Fluoreszenzemission behält. Dasselbe gilt a fortiori für den Fall der Phosphoreszenz. Wie die Versuche über die Druckabhängigkeit der Polarisation der Atomresonanzstrahlung zeigen, genügen äußerst schwache Störungen, um die Schwingungsrichtung des Ersatzoszillators zu ändern — schon bei verhältnismäßig geringen Eigen- oder Fremdgasdrucken ist die Resonanzstrahlung praktisch vollständig depolarisiert. Dasselbe wäre auch im Fall der Photolumineszenz von Lösungen zu erwarten, wenn dem Farbmolekül ein vollkommen isotroper Oszillator zuzuordnen wäre. Da jedoch im allgemeinen die Moleküle in gewissem Grade anisotrop sind, so ist meistens die Depolarisation nicht vollständig, wenn auch die Moleküle die der Absorption entsprechende Schwingungsrichtung „vergessen".

Unter Voraussetzung der räumlichen anisotropen den Farbmolekülen zugeordneten Ersatzoszillatoren, wollen wir den Grunddepolarisationsgrad ϱ_0 der Photolumineszenz berechnen. Wesentlich für uns sind nicht die Absolutwerte der Amplituden des elektrischen Momentes nach den Oszillatorhauptachsen, sondern deren Relativwerte, also die Verhältnisse der „Haupt-

[1]) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **95**, 53, 1935.

polarisierbarkeiten". Obgleich die Absolutwerte der Hauptpolarisierbarkeiten von der zur Erregung verwendeten Wellenlänge abhängen, so ist doch anzunehmen, daß deren Verhältnis $(A_1 : A_2 : A_3)$ solange derselbe Elektronenübergang angeregt wird, von der erregenden Wellenlänge unabhängig ist. Deshalb werden wir der Einfachheit wegen schlechtweg von den Polarisierbarkeiten A_1, A_2, A_3 sprechen.

Es schwinge nun die polarisierte erregende Strahlung von der Intensität gleich 1 längs der z-Achse eines raumfesten rechtwinkligen Koordinatensystems (x, y, z). Es seien die Richtungskosinusse der (molekülfesten) Hauptachsen eines photolumineszenzfähigen Moleküls in diesem raumfesten Koordinatensystem durch folgende Tabelle gegeben:

Molekülachsen	Raumfeste Achsen		
	x	y	z
A_1	α_{1x}	α_{1y}	α_{1z}
A_2	α_{2x}	α_{2y}	α_{2z}
A_3	α_{3x}	α_{3y}	α_{3z}

Die drei im Molekül induzierten Momentkomponenten sind (bis auf einen gemeinsamen belanglosen Faktor, den wir hier wie auch im folgenden weglassen wollen) gleich $A_1\alpha_{1z}$, $A_2\alpha_{2z}$, $A_3\alpha_{3z}$. Die „Anregungswahrscheinlichkeit" W des Moleküls wird gleich sein:

$$W = A_1^2\,\alpha_{1z}^2 + A_2^2\,\alpha_{2z}^2 + A_3^2\,\alpha_{3z}^2. \tag{6}$$

Wird das Molekül einmal erregt, so vergißt es, wie oben gesagt, die ursprüngliche Schwingungsrichtung des elektrischen Momentes; die relativen Intensitäten der Komponenten des Lumineszenzlichtes nach molekülfesten Hauptachsen werden immer den Quadraten der Hauptpolarisierbarkeiten proportional sein. Gehört die Emission einem anderen Elektronenübergang an als die Absorption, so können sowohl die relativen Werte der Hauptpolarisierbarkeiten wie auch die Hauptachsenrichtungen für die Emission von denen für die Absorption verschieden sein. Es seien nun $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{B}_3$ die Hauptpolarisierbarkeiten für die Emission. Die Kosinusse der Winkel zwischen den $\mathfrak{B}_1$-, $\mathfrak{B}_2$-, $\mathfrak{B}_3$-Achsen und den A_1-, A_2- und A_3-Achsen seien in folgender Tabelle zusammengestellt:

	A_1	A_2	A_3		A_1	A_2	A_3		A_1	A_2	A_3
$\mathfrak{B}_1$	β_{11}	β_{12}	β_{13}	$\mathfrak{B}_2$	β_{21}	β_{22}	β_{23}	$\mathfrak{B}_3$	β_{31}	β_{32}	β_{33}

Die Intensitätskomponenten des emittierten Lichtes nach den $\mathfrak{B}_1$-, $\mathfrak{B}_2$-, $\mathfrak{B}_3$-Achsen werden nach unserer Annahme proportional $\mathfrak{B}_1^2, \mathfrak{B}_2^2, \mathfrak{B}_3^2$ sein. Da die Kohärenz der drei Hauptschwingungen durch die Störungen in der Lösung vollkommen vernichtet wird, dürfen die Intensitäten bei Berechnung verschiedener Intensitätskomponenten einfach addiert werden.

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten des Lumineszenzlichtes nach den A_1-, A_2-, A_3-Achsen wird gleich $B_1^2 : B_2^2 : B_3^2$ sein, wo

$$\left.\begin{aligned} B_1^2 &= \mathfrak{B}_1^2 \beta_{11}^2 + \mathfrak{B}_2^2 \beta_{21}^2 + \mathfrak{B}_3^2 \beta_{31}^2, \\ B_2^2 &= \mathfrak{B}_1^2 \beta_{12}^2 + \mathfrak{B}_2^2 \beta_{22}^2 + \mathfrak{B}_3^2 \beta_{32}^2, \\ B_3^2 &= \mathfrak{B}_1^2 \beta_{13}^2 + \mathfrak{B}_2^2 \beta_{23}^2 + \mathfrak{B}_3^2 \beta_{33}^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Alle drei Intensitätskomponenten werden außerdem noch der Anregungswahrscheinlichkeit des Moleküls W (6), die von der Orientierung des Moleküls abhängt, proportional sein:

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= W(\alpha_{1z}, \alpha_{2z}, \alpha_{3z}) \cdot B_1^2, \\ I_2 &= W(\alpha_{1z}, \alpha_{2z}, \alpha_{3z}) \cdot B_2^2, \\ I_3 &= W(\alpha_{1z}, \alpha_{2z}, \alpha_{3z}) \cdot B_3^2. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Um den Grunddepolarisationsgrad der Lumineszenz ϱ_0 (für rotationsfreie Moleküle!) zu finden, müssen die Intensitätskomponenten I_x und I_z im raumfesten Koordinatensystem berechnet werden; für bestimmte Orientierung der Molekülachsen sind:

$$\left.\begin{aligned} I_x &= \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} A_i^2 \alpha_{iz}^2 \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x) \\ &= \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} A_i^2 \alpha_{iz}^2 \mathfrak{B}_j^2 \beta_{jk} \alpha_{kx} \beta_{jl} \alpha_{lx}, \\ I_z &= \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} A_i^2 \alpha_{iz}^2 \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, z) \\ &= \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} A_i^2 \alpha_{iz}^2 \mathfrak{B}_j^2 \beta_{jk} \alpha_{kz} \beta_{jl} \alpha_{lz}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Setzen wir

$$\sum_j \mathfrak{B}_j^2 \beta_{jk} \beta_{jl} = B_{kl}^2,$$

so bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} I_x &= \sum_{i,k,l} A_i^2 B_{kl}^2 \alpha_{iz}^2 \alpha_{kx} \alpha_{lx}, \\ I_z &= \sum_{i,k,l} A_i^2 B_{kl} \alpha_{iz}^2 \alpha_{kz} \alpha_{lz}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Im Fall gleicher Orientierung aller Moleküle wird der Grunddepolarisationsgrad gleich sein:

$$\varrho_0 = \left.\frac{\sum_{i,k,l} A_i^2 B_{kl}^2 \alpha_{iz}^2 \alpha_{kz} \alpha_{lz}}{\sum_{i,k,l} A_i^2 B_{kl}^2 \alpha_{iz}^2 \alpha_{kz} \alpha_{lz}}\right\}. \tag{11}$$

Für den meistens in praxi vorkommenden Fall der isotropen Richtungsverteilung der Molekülachsen sind die in (10) und (11) auftretenden Produkte der Richtungskosinusse über alle möglichen Orientierungen zu mitteln. Die entsprechenden Mittelwerte sind[1]):

$$\left.\begin{aligned} \overline{\alpha_{iz}^4} &= \tfrac{1}{5}, & \overline{\alpha_{kz}^2\,\alpha_{lz}^2} &= \tfrac{1}{15}, \\ \overline{\alpha_{iz}^3\,\alpha_{ix}^2} &= \tfrac{1}{15}, & \overline{\alpha_{kz}^2\,\alpha_{lx}^2} &= \tfrac{2}{15}, \end{aligned}\right\} \quad (\text{für } k \neq l). \tag{12}$$

Die Mittelwerte aller übrigen in (10) und (11) auftretenden Produkte sind gleich Null, wie man leicht unter Zuhilfenahme der Eulerschen Winkel nachprüfen kann[2]). Es verschwinden also alle Koeffizienten bei B_{kl}^2 mit $k \neq l$. Es bleiben nur die Glieder mit den Summen vom Typus

$$\sum_j \mathfrak{B}_j^2 \beta_{jk}^2 = B_{kk}^2$$

[Gleichungen (7)] übrig. Es genügt jetzt, die B_{kk} einfach zu indizieren ($B_{kk} = B_k$). Der Grunddepolarisationsgrad für isotrope Richtungsverteilung der Achsen errechnet sich danach zu:

$$\varrho_0 = \frac{\overline{I_x}}{\overline{I_z}} = \frac{\sum_i (A_i B_i)^2 + 2 \sum_{j,k}' (A_j B_k)^2}{3 \sum_i (A_i B_i)^2 + \sum_{j,k}' (A_j B_k)^2}, \tag{13}$$

[1]) J. Cabannes, La Difusion Moléculaire de la Lumière, Paris 1929, S. 29, 35. — [2]) Es seien ϑ, ψ und φ die Eulerschen Winkel und $\alpha_{1z} = \cos\vartheta$, $\alpha_{2z} = \cos\psi \sin\vartheta$, $\alpha_{3z} = \sin\psi \sin\vartheta$, $\alpha_{1x} = -\cos\varphi \sin\vartheta$ usw. Dann ist z. B.

$$\overline{\alpha_{iz}^3\,\alpha_{kz}} = \overline{\alpha_{1z}^3\,\alpha_{2z}} = \frac{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^3\vartheta \cos\psi \sin^2\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\psi \,\mathrm{d}\varphi}{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\psi \,\mathrm{d}\varphi} = 0;$$

ähnlich lassen sich die übrigen Mittelwerte berechnen (siehe z. B. M. Born, Optik. Berlin 1933. S. 349).

wobei in den unter den gestrichelten Summenzeichen stehenden Summen nur die Produkte mit ungleichen Indizes ($j \neq k$) zu berücksichtigen sind. Es bedeuten also:

$$\sum_i (A_i B_i)^2 = (A_1 B_1)^2 + (A_2 B_2)^2 + (A_3 B_3)^2,$$

$$\sum_{j,k}{}' (A_j B_k)^2 = (A_1 B_2)^2 + (A_1 B_3)^2 + (A_2 B_3)^2 + (A_2 B_1)^2 + (A_3 B_1)^2 + (A_3 B_2)^2.$$

Der der Erregung mit natürlichem Licht und senkrechter Beobachtung entsprechende Grunddepolarisationsgrad ϱ_0' ist gleich:

$$\varrho_0' = \frac{2\varrho_0}{1+\varrho_0} = \frac{2\sum_i (A_i B_i)^2 + 4\sum_{j,k}{}' (A_j B_k)^2}{4\sum_i (A_i B_i)^2 + 3\sum_{j,k}{}' (A_j B_k)^2}. \tag{14}$$

Gehören die Absorption und die Emission dem Übergang zwischen gleichen Elektronenniveaus an, so darf $B_1 : B_2 : B_3 = A_1 : A_2 : A_3$ gesetzt werden; nach (13) ergibt sich der Depolarisationsgrad bei polarisierter Erregung gleich:

$$\varrho_0 = \frac{\sum_i A_i^4 + 2\sum_{j,k}{}' (A_j A_k)^2}{3\sum_i A_i^4 + \sum_{j,k}{}' (A_j A_k)^2}. \tag{15}$$

Für die vollkommen anisotropen Moleküle ($A_1 \neq 0$, $A_2 = A_3 = 0$) ist danach der Grunddepolarisationsgrad der Photolumineszenz [in Übereinstimmung mit dem von Wawilow und Lewschin (l. c.) berechneten] gleich:

$$\varrho_0 = 1/3, \text{ also } P_0 = 50\%.$$

Für vollkommen isotrope Moleküle ($A_1 = A_2 = A_3$) ist

$$\varrho_0 = 1, \text{ also } P_0 = 0\%.$$

Diese Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Anisotropie der Moleküle ist vollkommen derjenigen für das zerstreute Licht entgegengesetzt. Nach Cabannes ist

$$\varrho = \frac{2\sum_i A_i^2 - \sum_{j,k}{}' A_j A_k}{6\sum_i A_i^2 + 2\sum_{j,k}{}' A_j A_k}, \tag{16}$$

also $\varrho = 0$ für $A_1 = A_2 = A_3$.

Wenden wir uns jetzt zum allgemeinen Fall: zur Absorption und Emission gehören verschiedene Oszillatoren [Gleichung (13)].

Ist einer (gleichgültig welcher) der beiden Oszillatoren isotrop, so ist nach (13) das Lumineszenzlicht vollkommen depolarisiert ($\varrho_0 = 1$).

Sind die beiden Oszillatoren anisotrop, so ergeben sich verschiedene ϱ_0-Werte von $^1/_3$ bis 2, je nach dem Anisotropiegrad der beiden Oszillatoren und deren relativen Achsenrichtungen. Es gilt also:

$$-33{,}33\ldots\,\% \leqq P_0 \leqq 50\,\%.$$

Ein besonders einfacher Fall ist der der vollständigen Anisotropie der beiden Oszillatoren ($A_1 \neq 0$, $A_2 = A_3 = 0$ und $\mathfrak{B}_1 \neq 0$, $\mathfrak{B}_2 = \mathfrak{B}_3 = 0$).

Nach (7) und (13) bekommen wir:

$$\varrho_0 = \frac{(A_1\mathfrak{B}_1\beta_{11})^2 + 2[(A_1\mathfrak{B}_1\beta_{12})^2 + (A_1\mathfrak{B}_1\beta_{13})^2]}{3(A_1\mathfrak{B}_1\beta_{11})^2 + (A_1\mathfrak{B}_1\beta_{12})^2 + (A_1\mathfrak{B}_1\beta_{13})^2} = \frac{2-\beta_{11}^2}{1+2\beta_{11}^2} \tag{17}$$

und daraus:

$$P_0 = \frac{1-\varrho_0}{1+\varrho_0} = \frac{3\beta_{11}^2 - 1}{\beta_{11}^2 + 3}, \tag{18}$$

eine mit der Perrinschen (5) identische Formel.

Eine Beziehung zwischen den Komponenten des Photolumineszenzlichtes ist erwähnenswert. Erregt man die Lumineszenz mit dem parallel zur z-Achse schwingendem Licht und seien I_{zz} und I_{zx} die zwei Lumineszenzintensitätskomponenten, wobei die ersten Indizes die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes, die zweiten die Richtung der Komponente des emittierten bezeichnen. Es seien I_{xx} und I_{xz} die Lumineszenzkomponenten bei Erregung mit parallel zur x-Achse schwingendem Licht. Ist die Richtungsverteilung der Molekülachsen nicht isotrop, so ist im allgemeinen

$$I_{xx} \neq I_{zz} \text{ und } \varrho_z = \frac{I_{zx}}{I_{zz}} \neq \varrho_x = \frac{I_{xz}}{I_{xx}},$$

es gilt aber

$$I_{xz} = I_{zx}, \tag{19}$$

falls die Absorption und die Emission dem Übergang zwischen denselben Elektronenzuständen angehören, also wenn $A_1 : A_2 : A_3 = \mathfrak{B}_1 : \mathfrak{B}_2 : \mathfrak{B}_3 = B_1 : B_2 : B_3$; dies ist leicht aus den Gleichungen (10) ersichtlich. Ist jedoch $A_1 : A_2 : A_3 \neq B_1 : B_2 : B_3$, so ist im allgemeinen $I_{xz} \neq I_{zx}$.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Beziehung (19) wurde in einer früheren Arbeit[1]) eine Formel, die die Polarisation der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz als Funktion des Azimuts des anisotropen Phosphors widergibt, abgeleitet. Sie gilt für die da beschriebenen Fälle der Fluoreszenz

[1]) A. Jabłoński, Nature **133**, 140, 1934; Acta phys. Pol. **3**, 421, 1934.

und Phosphoreszenz der Cellophanphosphore bei Zimmertemperatur. Da die bei den tiefen Temperaturen auftretenden langwelligen Phosphoreszenzbanden sicher einem anderen Elektronenübergang angehören als die Absorptionsbanden, so braucht die Beziehung (19) und somit auch die daraus abgeleitete Formel nicht notwendig erfüllt zu sein.

Es sei hier bemerkt, daß die manchmal beobachtete negative Polarisation der eben erwähnten Phosphoreszenzbanden[1]) auf Grund der Gleichungen (11) und (13) leicht deutbar ist.

Auf die Ableitung der Formel für die anderen als die hier behandelten Verteilungsfunktionen der Molekülachsenrichtungen sei hier verzichtet.

3. Zusammenfassung und Schlußbemerkungen.

Die Hauptresultate der hier entwickelten Theorie sind:

1. Ist das Ausgangselektronenniveau der Photolumineszenzbande das unmittelbar durch Lichtabsorption erreichte, so gilt (bei polarisierter Erregung) $^1/_3 \leqq \varrho_0 \leqq 1$; anders gesagt: $0{,}5 \geqq P_0 \geqq 0$.

2. Ist das Ausgangsniveau der Photolumineszenzbande von dem Endniveau der Absorption verschieden, so gilt $^1/_3 \leqq \varrho_0 \leqq 2$, oder $0{,}5 \geqq P_0 \geqq -^1/_3$.

3. Tritt dieselbe Bande im Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum auf, so ist der Grunddepolarisationsgrad in den beiden Fällen derselbe.

4. Der Depolarisationsgrad der Photolumineszenz hängt von der Absorptionsbande in der die Erregung stattfindet, ab.

5. Es ist eine unmittelbare Folgerung unserer Auffassung, daß das „Schwingungsellipsoid" molekülfest ist, daß es also allen Bewegungen des Moleküls, wie in der Perrinschen Theorie angenommen, mitfolgt.

6. Aus den Messungen des Grunddepolarisationsgrades können orientierende Schlüsse über den Anisotropiegrad der entsprechenden Ersatzoszillatoren gezogen werden.

Nach Messungen von Cahen (l. c.) ändern sich ein wenig die Werte des Grundpolarisationsgrades der Fluoreszenz mit der Temperatur der Lösung, woraus zu schließen wäre, die Anisotropie der Ersatzoszillatoren sei von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit dürfte wohl der Änderung des Kernoszillationszustandes zuzuschreiben sein[2]). Verschiedenen Kon-

---

[1]) Vgl. die Fußnote 3 auf der S. 238. — [2]) Allerdings scheint es nicht ganz ausgeschlossen zu sein, daß die Messungen der Polarisation der Fluoreszenz bei den tiefen Temperaturen in einigen Fällen durch die Beimischung der unpolarisierten Phosphoreszenz beeinflußt waren.

stellationen der Atomkerne im Molekül entsprechen verschiedene Polarisierbarkeiten. In den hier abgeleiteten Gleichungen kommen wohl die zeitlichen Mittelwerte derselben in Betracht, die offenbar von der Temperatur abhängen können.

Es wäre interessant, nachzuprüfen, ob der Anisotropiegrad der den Lumineszenzbanden zugeordneten Ersatzoszillatoren auch von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist.

Herrn Prof. Dr. Pieńkowski sei für das Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. Milianczuk für manche Diskussionen auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Bemerkung zur Polarisierung von Elektronenwellen durch Streuung.

Von **H. Hellmann** in Moskau.

(Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Einfacher Beweis für die Unmöglichkeit der Polarisierung von Elektronenwellen an schichtförmigen Potentialhomogenitäten. Bemerkung zum negativen Ausfall der Polarisierungsversuche.

Durch den negativen Ausfall der meisten neueren Experimente[1,2,3]) zur Herstellung von polarisierten Elektronenwellen durch Streuung bzw. Reflexion hat das entsprechende theoretische Problem eine gewisse prinzipielle Bedeutung für die Diracsche Theorie erlangt.

Die Frage, ob im einfachsten Fall der Reflexion an einer schichtförmigen Potentialinhomogenität eine Polarisierung erfolgen kann, ist von verschiedenen Autoren verschieden beantwortet worden. In einer Diskussionsbemerkung[4]) äußerte Pauli die Ansicht, daß nicht nur an dem einfachen Potentialsprung, sondern auch an beliebigen nur von einer Koordinate abhängigen Potentialinhomogenitäten keine Polarisierung erfolgen könne. Ohne Kenntnis dieser Bemerkung sprach ich später auf Grund der unterschiedlichen Differentialgleichungen, die für die in $+z$-Richtung und in $-z$-Richtung polarisierte Welle gelten, die Vermutung aus, daß auch ihr Reflexionskoeffizient verschieden wird und deshalb die Polarisierung einer unpolarisiert einfallenden Welle bei der Reflexion möglich ist[5]).

Später führte Förster[6]) die Rechnung weiter durch und kam zu dem allgemeinen Resultat, daß eine Polarisierung nicht stattfinden kann. Da neuerdings von Weisskopf[7]) wieder die auch in meiner Arbeit geäußerte entgegengesetzte Meinung vertreten wurde und da die Försterschen Rechnungen nicht sehr übersichtlich sind, möchte ich kurz einen sehr einfachen Beweis für die Richtigkeit der ursprünglichen Paulischen Vermutung, also auch des Försterschen Resultats mitteilen.

---

[1]) G. P. Thomson, Phil. Mag. **17**, 1058, 1934. — [2]) F. E. Myers, J. F. Byrne u. R. T. Cox, Phys. Rev. **46**, 777, 1934. — [3]) E. S. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 657, 1934. — [4]) Solvey-Congress (1930), Rapport du Congres, S. 275. — [5]) H. Hellmann, ZS. f. Phys. **69**, 495, 1931; **70**, 695, 1931. — [6]) Th. Förster, ebenda **85**, 514, 1933. — [7]) V. Weisskopf, ebenda **93**, 561, 1935.

Wir nehmen ein beliebiges Feld in der x-Richtung an. Die einfallende Welle laufe senkrecht zur z-Achse. Unser ganzes Problem hängt also von der z-Koordinate nicht ab und die zugehörigen Dirac-Gleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned}(s - mc)\,\psi_1 + (p - iq)\,\psi_4 &= 0,\\ (s + mc)\,\psi_4 + (p + iq)\,\psi_1 &= 0;\end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

$$\left.\begin{aligned}(s - mc)\,\psi_2 + (p + iq)\,\psi_3 &= 0,\\ (s + mc)\,\psi_3 + (p - iq)\,\psi_2 &= 0\end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

mit

$$s = \frac{E + eV(x)}{c}, \qquad p = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad q = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}.$$

ψ_1 und ψ_2 sind die beiden „großen" Amplituden, ψ_3 und ψ_4 die „kleinen". $\psi_2 = 0$ bedeutet, daß eine in der $+z$-Richtung polarisierte Welle, $\psi_1 = 0$, daß eine in der $-z$-Richtung polarisierte Welle vorliegt[1]).

Durch das Fehlen der z-Richtung ist das Diracsche System von vier simultanen Differentialgleichungen in zwei nicht gekoppelte Gleichungspaare zerfallen. Zu dem einen Polarisationsfall gehört das Gleichungspaar (1a), zu dem anderen (1b). Man sieht, daß der Fall (1b) aus (1a) hervorgeht, wenn man das Vorzeichen von q umkehrt. Wir bekommen also den Reflexionskoeffizienten für die in der $-z$-Richtung polarisierte Welle, wenn wir für die in der $+z$-Richtung polarisierte Welle das Vorzeichen von q umkehren, was Umkehr des Strahlenganges bei der Reflexion bedeutet. Ein unpolarisierter Strahl besteht aus einer phasenunabhängigen Überlagerung der beiden Polarisationsfälle mit gleicher Intensität. Wenn beide die gleiche Intensität der Reflexion aufweisen, bleibt der Elektronenstrahl auch nach der Reflexion unpolarisiert. Wegen der genannten Analogie zwischen (1a) und (1b) genügt es, den Reflexionskoeffizienten der ψ_1-Welle nach (1a) auszurechnen. Wenn dieser gegen Vorzeichenumkehr von q invariant ist, kann keine Polarisierung eintreten. Das wollen wir jetzt beweisen.

In meiner genannten Arbeit[2]) ging ich von der Differentialgleichung zweiter Ordnung für ψ_1 aus, die man aus (1a) erhält. Genau so verfuhren Förster[3]) und Weisskopf[4]). Diese Gleichung ist nicht invariant gegen Vorzeichenumkehr von q, sondern hat für beide Fälle verschiedene Brechungsindizes. Auf folgende Weise läßt sich aber die Invarianz der den Randbedingungen und dem Gleichungspaar (1a) genügenden Lösung ψ_1 direkt einsehen, ohne daß es nötig wird, eine Differentialgleichung zu lösen. Durch

[1]) Vgl. z. B. E. Fues u. H. Hellmann, Phys. ZS. **31**, 465, 1930. — [2]) H. Hellmann, ZS. f. Phys. **69**, 495, 1931; **70**, 695, 1931. — [3]) Th. Förster, ebenda **85**, 514, 1933. — [4]) V. Weisskopf, ebenda **93**, 561, 1935.

Addition und Subtraktion der beiden Gleichungen (1a) erhält man für $\varphi_1 = {}^1/_2(\psi_1 + \psi_4)$ und $\varphi_4 = {}^1/_2(\psi_1 - \psi_4)$ die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}(s+p)\,\varphi_1 - (mc - iq)\,\varphi_4 &= 0,\\ (s-p)\,\varphi_4 - (mc + iq)\,\varphi_1 &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Hieraus folgt für φ_1 die Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$(s-p)(s+p)\,\varphi_1 - (m^2c^2 + q^2)\,\varphi_1 = 0. \tag{2b}$$

Diese ist invariant gegen Vorzeichenumkehr von q. Wir denken uns (2b) gelöst und bekommen dann aus (2a):

$$\varphi_4 = \frac{s+p}{mc - iq_0}\,\varphi_1 \text{ nnd } \psi_1 = \varphi_1 + \varphi_4 = \left(1 + \frac{s+p}{mc - iq_0}\right)\varphi_1. \tag{3}$$

q_0 ist hierin der Zahlenwert des konstanten Impulses in der y-Richtung. p ist der Impulsoperator in der x-Richtung.

φ_1 nimmt außerhalb der Inhomogenität [für $V(x) = 0$] asymptotisch die Form an:

$$\varphi_1(x) = C\left(e^{\frac{2\pi i}{h}p_0 x} + \eta\, e^{-\frac{2\pi i}{h}p_0 x}\right) \tag{4a}$$

und entsprechend wird

$$\psi_1 = \frac{C}{mc - iq_0}\Big[(mc - iq_0 + s + p_0)\,e^{\frac{2\pi i}{h}p_0 x} + \eta\,(mc - iq_0 + s - p_0)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}p_0 x}\Big]. \tag{4b}$$

Die relative Intensität $|\eta_1|^2$ der reflektierten ψ_1-Welle ist demnach

$$|\eta_1|^2 = |\eta|^2\left|\frac{mc + s - p_0 - iq_0}{mc + s + p_0 - iq_0}\right|^2 = |\eta|^2\,\frac{(mc + s - p_0)^2 + q_0^2}{(mc + s + p_0)^2 + q_0^2}. \tag{4c}$$

Diesem Ausdruck sieht man aber die Invarianz gegen Vorzeichenumkehr von q unmittelbar an. $|\eta|^2$ ist invariant als Reflexionskoeffizient der φ_1-Welle von Gleichung (2b), deren gesamter Differentialoperator invariant ist. Gehen wir also zum anderen Polarisationsfall über, dann bekommen wir denselben Reflexionskoeffizienten $|\eta_2|^2 = |\eta_1|^2$, ganz gleichgültig, welches Aussehen $V(x)$ hat. Damit ist die Paulische Vermutung auf wesentlich kürzerem und, wie ich glaube, durchsichtigerem Wege bewiesen[1]), als bei Förster (l. c.).

[1]) Eine briefliche Diskussion mit Herrn Weisskopf ergab Übereinstimmung unserer Ansichten im Sinne der obigen Ausführungen. Wie mir Herr Weisskopf mitteilt, konnte er sich auch an Hand der Differentialgleichung zweiter Ordnung für ψ_1 überzeugen, daß keine Polarisierung möglich ist.

Nur die Phasensprünge der ψ_1- und der ψ_2-Welle bei der Reflexion sind verschieden. Die Polarisationsrichtung einer polarisiert einfallenden Welle würde daher bei der Reflexion geändert, was auch schon an einer rechteckigen Potentialschwelle der Fall ist[1]), aber praktisch wenig Interesse hat, so lange man keine polarisierten Wellen experimentell herstellen kann.

Die Rechnungen über die Reflexion an Kristallen in den zitierten Arbeiten[2,3]) werden hiervon nicht berührt. In Hinblick auf die genannten neueren Experimente ist es interessant, daß die dynamische Theorie der Kristallreflexion für den normalerweise vorliegenden Fall, daß nur zwei starke Wellen im Kristall vorhanden sind, auch in zweiter Näherung keinen merklichen Effekt liefert[4]). Von Weisskopf[3]) wurde schon darauf hingewiesen, daß es deshalb verfrüht ist, aus dem negativen Ausfall der Experimente — im Widerspruch zur Mottschen Theorie[5]) — auf ein Versagen der Diracschen Gleichungen zu schließen, wie es Thomson, Dymond (l.c.) und Smith[6]) tun. Auch bei „Einzelstreuung" unter großem Winkel ist nicht bewiesen, daß man für Polarisationsfragen, d. h. Fragen, die mit den Phasendifferenzen der gestreuten vier Diracschen Wellen zusammenhängen, die Streuung an den Mikrokristallen mit der Einzelstreuung identifizieren darf, auch da, wo dies wegen Kleinheit der Kristalle und der hohen Ordnung der Interferenz für die Intensität erlaubt ist. Darauf, daß sich stets, auch bei nicht dynamischer Behandlung, eine regelmäßige Anordnung von Einzelatomen als ungünstiger für die Polarisierung erweist als das Einzelatom, ist in meiner genannten Arbeit[1]) nachdrücklich hingewiesen.

Moskau, Karpow-Institut für physikalische Chemie.

---

[1]) E. Fues u. H. Hellmann, Phys. ZS. **31**, 465, 1930. — [2]) H. Hellmann, ebenda **69**, 495, 1931. — [3]) V. Weisskopf, ebenda **93**, 561, 1935. — [4]) Auch dann noch, wenn man die auf S. 502, Zeile 10—11 meiner Arbeit formulierte vereinfachende Annahme aufgibt. — [5]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929. — [6]) R. A. Smith, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 520, 1934.

Austausch von Schwingungs- und Translationsenergie zwischen angeregten Jodmolekülen und Edelgasen.

Von **Fritz Rößler** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1935.)

Es werden die Auslöschungs- und Überführungswahrscheinlichkeiten der Schwingung und der Rotation für alle Gase bestimmt. Die Rotations- und Schwingungsüberführung ergeben sich als von der gleichen Größenordnung. Die Ausbeute pro Stoß läßt auf einen Wirkungsquerschnitt schließen, der den gaskinetischen bis zum 25fachen übertrifft. Die Ausbeute bei der Fluoreszenzüberführung ist damit um mehrere Zehnerpotenzen größer als die der Schalldispersion und der Schwingungsaktivierung. Es wird eine Hypothese vorgeschlagen, die die Verschiedenheit des Ganges mit der Masse bei Schalldispersion und Schwingungsaktivierung einerseits und den Fluoreszenzuntersuchungen andererseits deuten könnte. Die Auslöschung der Fluoreszenz durch Zusammenstöße mit den Edelgasatomen läßt eine einfache Interpretation zu.

Problemstellung. Der Energieaustausch zwischen den Freiheitsgraden der Translationsenergie und Schwingungsenergie ist in den letzten Jahren oft studiert worden, da seine Kenntnis bei der Lösung vieler physikalischer und chemischer Probleme von Bedeutung ist. So ist bei Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeiten die Aktivierungsgeschwindigkeit der Moleküle von der Ausbeute an Stößen abhängig, bei denen Translationsenergie in Schwingungsenergie sich verwandelt. Derselbe Energieübergang spielt die entscheidende Rolle bei Deutungen über Dispersion von Ultraschallwellen. In diesen beiden Untersuchungsgebieten fand man, daß der Energieaustausch behindert sei, und daß nur ein sehr kleiner Prozentsatz derjenigen Stöße, die nach Energie- und Impulssatz einen Austausch ergeben könnten, ihn wirklich hervorrufen.

Zu einem anderen Ergebnis kommt man jedoch, wenn man aus Fluoreszenzuntersuchungen Schlüsse über den Austausch von Schwingungs- und Translationsenergie zieht. Hier handelt es sich um Vergrößerung oder Verkleinerung von Schwingungsenergie angeregter, stark schwingender Moleküle bei Zusammenstößen mit anderen Atomen oder Molekülen, wobei etwas eingehender bisher nur die Einwirkung auf angeregte Jodmoleküle studiert ist. In diesem Falle zeigt die zuerst von Wood und Franck[1]) beobachtete Überführung eines einfachen Resonanzlinienspektrums in ein Bandenspektrum durch Zusammenstöße mit leichten Atomen und Mole-

[1]) R. W. Wood u. J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 78, 1911.

külen, daß eine wesentliche Behinderung des Austausches weder zwischen den Freiheitsgraden der Translations- und Rotationsenergie, noch zwischen denen der Translations- und Schwingungsenergie vorliegt. Für andere Molekülsorten kann man aus Untersuchungen über Gasentladung schließen, daß angeregte, stark schwingende Moleküle sich ähnlich wie die Jodmoleküle in bezug auf den Energieaustausch verhalten. Es liegt nur eine Arbeit vor, die im Falle des Jods über eine Schätzung der Ausbeute hinausgeht und quantitative Angaben macht für die Summe von Übergangswahrscheinlichkeiten von Translations- in Schwingungs- und Rotationsenergie und umgekehrt. Sie ist von Eliaschewitsch[1]) ausgeführt und behandelt die Ausbeute bei Zusammenstößen zwischen Jodmolekülen, die durch Absorption der grünen Hg-Linie angeregt sind, mit N_2- und H_2-Molekülen. Das Auffällige bei diesem Ergebnis war, daß die Ausbeute an überführenden Stößen bis zu 100mal größer war als die Zahl der Stöße, die bei Einsetzung der Stoßquerschnitte der kinetischen Gastheorie überhaupt auftreten. Selbst wenn man berücksichtigt, daß der in die Berechnung eingehende Wert der mittleren Lebensdauer angeregter Jodmoleküle nicht genau bekannt ist, und auch die Messungen selbst sich wohl kaum sehr genau durchführen lassen, wird man immer noch zu folgern haben, daß bei den Prozessen, bei denen es sich um Energieaustausch der Freiheitsgrade der Wärmebewegung handelt, also z. B. auch bei den Problemen der inneren Reibung, für die angeregten stark schwingenden Moleküle sich ein merkwürdig großer Radius ergibt, der wesentlich größer ist, als man ihn aus den Potentialkurven der angeregten Jodmoleküle abschätzen würde.

Eucken und Franck[2]) haben, um das unterschiedliche Verhalten der angeregten, stark schwingenden Moleküle gegenüber den schwach oder nicht schwingenden Molekülen im Grundzustand zu deuten, die Erfahrung herangezogen, daß auch durch langsame Elektronen Schwingungsenergie übermittelt werden kann. Der primäre Einfluß ist hier die Störung des Elektronensystems, die eine Übermittlung von potentieller Energie an die schweren Massen der Atome hervorruft. Eine solche Art der Anregung soll nach der Auffassung der Autoren auch beim intermolekularen Austausch von Translations- und Schwingungsenergie eine wesentliche Rolle spielen, und die starke Beeinflußbarkeit der angeregten, stark schwingenden Moleküle wird dann durch die leichte Störbarkeit des Elektronensystems von Molekülen in solchem Zustand in Zusammenhang gebracht. Nach dieser Auffassung sollten diese Störungen vor allem von der äußeren Elektronen-

[1]) M. Eliaschewitsch, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 510, 1932. — [2]) A. Eucken u. J. Franck, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 460, 1933.

atmosphäre der Stoßpartner abhängen, während die Masse der Stoßpartner nur sekundären Einfluß hat. Die obengenannten Gründe ließen es als wichtig erscheinen, den Austausch zwischen Schwingungs- und Translationsenergie bei Zusammenstößen von angeregten Jodmolekülen mit den Atomen der verschiedenen Edelgase zu untersuchen. Die Wahl der Edelgase war bedingt durch das Fehlen von chemischen Austauschkräften, während die Polarisierbarkeit und die Atomgewichte der Edelgase genau bekannt sind und so stark variieren, daß ein Gang der Ausbeute mit diesen Atomkonstanten auch dann noch zu ermitteln sein sollte, wenn, wie es nicht zu vermeiden ist, die Genauigkeit der Resultate einen gewissen Spielraum offen läßt.

Experimentelles.

Die Fluoreszenz des Joddampfes wurde angeregt mit der grünen Hg-Linie 5461 Å. Um möglichst nur ein Niveau anzuregen, muß die Linie schmal sein. Zu diesem Zwecke wurde eine gasgefüllte Quecksilberdampflampe von Osram[1]) verwendet. Sie brannte mit 220 Volt Wechselstrom unter Vorschaltung einer Selbstinduktionsspule. Trotzdem die Lampe nur mit 1,7 statt 3 Amp. belastet wurde, wurde nicht nur ein Niveau $v' = 26$, $j = 34$ angeregt[2]), sondern schwach auch ein zu einem höheren Niveau gehöriger Zustand, wie aus dem schwachen Auftreten eines sogenannten antistokesschen Gliedes der Resonanzserie hervorgeht. Die Lichtquelle wurde durch einen großen Kondensor in das Fluoreszenzgefäß abgebildet, nachdem die Lichtstrahlen ein grünes Monochromatfilter von Zeiss passiert hatten. Das Fluoreszenzgefäß endete rückwärts in ein geschwärztes Woodsches Horn (Lichtfalle) und trug vorn ein nach innen gewölbtes Fenster, um Reflexion zu vermeiden. Das Gefäß wurde in einer Länge von 5 cm ausgeleuchtet bis an das Fenster heran, so daß nach Möglichkeit störende Reabsorptionen verhindert wurden. Das Fluoreszenzgefäß war ständig an die Vakuumapparatur angeschlossen und wurde von dieser durch einen Hahn getrennt, der mit einem Spezialfett gedichtet wurde (eine mit Cl_2 vorbehandelte Vaseline). Das Jod wurde im Vakuum mehrfach hin- und herdestilliert, um die Verunreinigungen fortzuschaffen. Es befand sich in einem Ansatzrohr des Fluoreszenzgefäßes. Während der Aufnahme wurde dieses Rohr durch ein Bad mit fließendem Wasser über längere Zeiten auf der konstanten Temperatur von 12° C gehalten. Die Zimmertemperatur betrug 20° C. Nach Gaszusatz[3]) wurde eine halbe Stunde gewartet, ehe die

[1]) Herrn Prof. Pirani möchte ich für die leihweise Überlassung der Lampe herzlich danken. — [2]) F. W. Loomis, Phys. Rev. **29**, 112, 1927. — [3]) Der Linde A.-G. danke ich herzlich für das zur Verfügungstellen der Edelgase.

Aufnahme gemacht wurde. Der Druck des Zusatzgases wurde mit einem Mac Leod geringen Übersetzungsverhältnisses bestimmt. Die Fluoreszenz wurde abgebildet auf den Spalt eines großen Steinheil-Spektrographen mit der Lichtstärke 1 : 3. Die Dispersion betrug im Gelben etwa 85 Å pro mm. Sie reichte nicht aus, um die Rotationsstruktur aufzulösen. Der Spalt hatte eine Breite von 0,1 mm. Um die Konstanz der anregenden Lichtquelle kontrollieren zu können, wurde ein Teil des anregenden Lichtes abgezweigt, geschwächt und mittels Spiegel bis zur unteren Hälfte des Spaltes geleitet. Die Aufnahmen wurden gemacht auf Agfa-Superpanplatten mit Belichtungszeiten von 4 Minuten bis zu 2 Stunden. Um einen eventuellen Randschleier zu vermeiden, wurde eine 9 × 12-Platte verwendet und rundherum ein Rand von 3 cm abgeschnitten. Entwickelt wurden die Platten 5 Minuten in Rodinal 1 : 25. Dabei wurde mit einem weichen Pinsel die Schicht ständig überfahren, um eine gleichmäßige Entwicklung zu gewährleisten.

Zur Auswertung der Aufnahmen mußten auf derselben Platte Intensitätsmarken angebracht werden. Das geschah mittels einer Stufenblende von Zeiss[1]). Der optische Aufbau war senkrecht zur Achse des Spektrographen angeordnet. Durch ein hereinklappbares Prisma konnte der Strahlengang umgelenkt werden. Zur Beleuchtung der Stufenblende wurde eine Hg Ne-Geisslerrohr-Entladung benutzt, die mit 3000 Volt Gleichstrom betrieben wurde. Die Schwärzungen wurden bestimmt mit einem Koch-Goos-Photometer.

Zur Messung der Auslöschung des gesamten spektral nicht zerlegten Fluoreszenzlichtes durch zugesetzte Edelgase verschiedenen Druckes wurde das grüne Licht der anregenden Lampe durch zwei Nicols meßbar geschwächt und auf das Auge abgebildet. Durch einen Spiegel wurde das Fluoreszenzlicht in diesen Strahlengang gebracht und gleichfalls auf das Auge abgebildet. Diese Messung kann keine sehr genauen Werte liefern, da eine Unsicherheit durch den Vergleich zweier verschiedenfarbiger Helligkeiten hineinkommt. Das ist nicht vermeidbar, da die Farbe des Fluoreszenzlichtes sich mit steigendem Gaszusatz ändert.

Im folgenden wird das Wort Auslöschung immer auf die Abnahme der Gesamthelligkeit der Gesamtfluoreszenz durch den Gaszusatz bezogen, während das Wort Schwächung sich auf die Intensitätsabnahme der Original-

[1]) Die Schwärzungen auf den Stufen der Aufnahmen waren anfangs nicht gleichmäßig genug. Das lag daran, daß die Mattscheibe zu nahe an der Stufenblende saß bzw. daß die Mattscheibe zu grob gekörnt war. Sie wurde ein Stück abgerückt und während der Aufnahme gedreht.

serie bezieht, die sowohl durch Auslöschung wie durch Überführung der Energie in benachbarte Anregungszustände bedingt ist.

Auswertung. Nach vielen Vorversuchen wurden vier Serien von Aufnahmen zur endgültigen Auswertung benutzt; je zwei wurden verwandt, um die Schwächung der Originalserie bei spektraler Zerlegung, und je zwei, um die Überführung, d. h. die Intensität der neu auftretenden Banden zu bestimmen. Das geschah, um jeweils die Schwärzungen der entsprechenden Banden in den günstigsten Bereich der Schwärzungskurven zu legen. Von diesen zwei Aufnahmeserien enthält eine He bei verschiedenen Drucken und die andere alle Edelgase bei einem Drucke von 1 mm Hg. Die Schwächung der Originalserie wurde ermittelt, indem für eine Anzahl Glieder

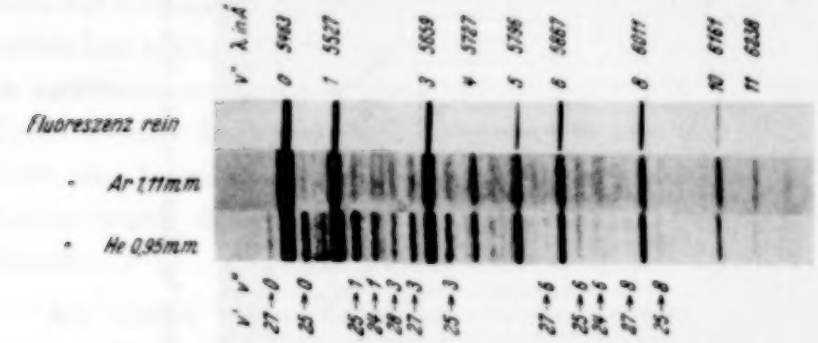


Fig. 1. Fluoreszenz ohne und mit Gaszusatz.

derselben die Intensitätsabnahme bei Gaszusatz bestimmt wurde. Innerhalb der Meßfehler waren die Werte von der Gliednummer unabhängig. Kleinere Schwankungen wurden durch Mittelung ausgeglichen. Die Überführung wird gemessen, indem die Intensität einer Reihe von Resonanzlinien bei Gaszusatz mit derjenigen der neu entstandenen Banden verglichen wurde. Zu jeder primären Linie traten mit merklicher Intensität nur vier neue Banden auf, je zwei auf jeder Seite der ursprünglichen Linie. Sie entsprechen Übergängen um 1 und 2 Schwingungsquanten nach oben bzw. nach unten.

Aus den Aufnahmen der Stufenblende wurden Schwärzungskurven konstruiert, je eine für eine grüne, gelbe und rote Linie. Die Schwärzungskurven wurden erhalten durch Kombination von drei Aufnahmen der Stufenblende, um Schwankungen der Schwärzungen auszugleichen. Aus diesen Kurven wurden die Intensitäten der einzelnen Linien bestimmt.

Man darf als Maß für die Intensität nicht die auf Intensität umgerechneten Werte der Spitzen der Schwärzungskurven verwerten, da jede Linie mit wachsendem Gasdruck durch Änderung der Rotationsquantenzahl zu einer ganzen Bande ausgebreitet wird. Man muß vielmehr die Intensitäten der ganzen Banden miteinander vergleichen. Dieser Vergleich ist jedoch

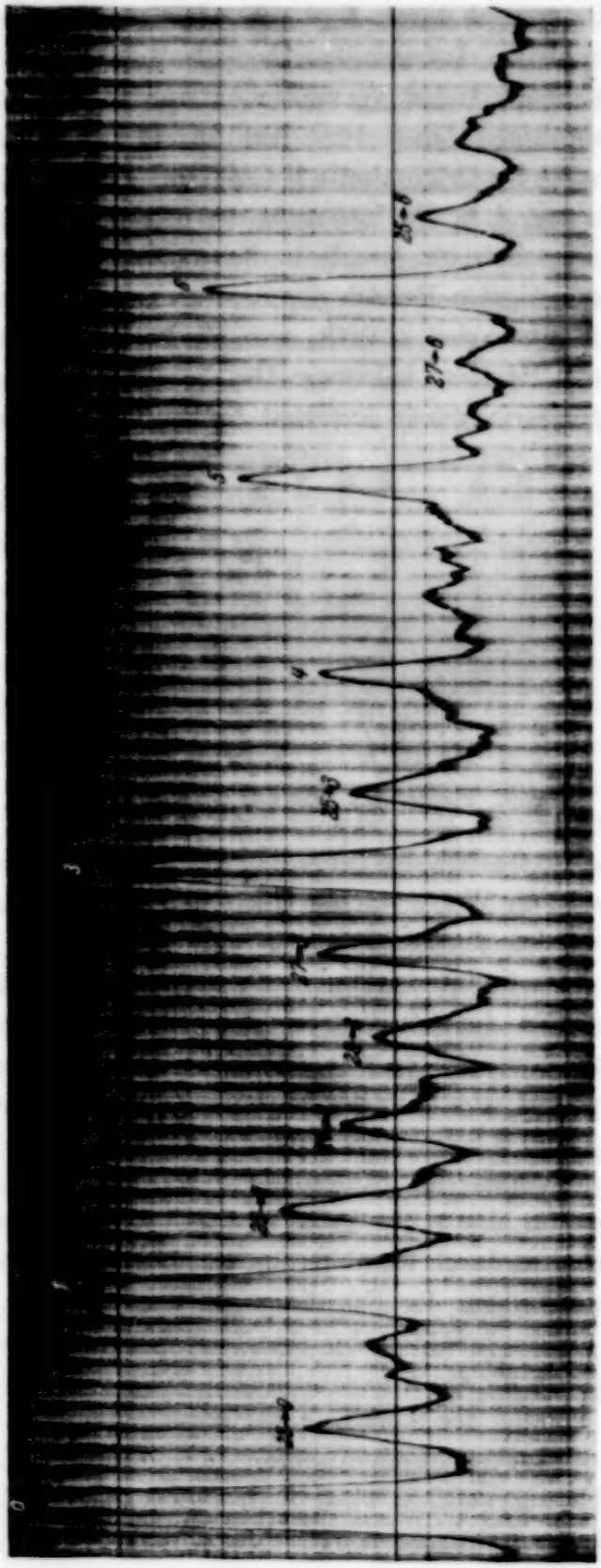


Fig. 2. Photometerkurve der Fluoreszenz bei Zusatz von He (0,95 mm).

nur mit einer gewissen Annäherung auszuführen, da [wie das für den Fall großer Auflösung aus den Gitteraufnahmen von Wood und Loomis[1]) hervorgeht], die Rotationsquantenzahlen sich schon bei niedrigen Gasdrucken so stark ändern, daß die Banden sich überlappen. Dadurch entsteht bei Gaszusatz ein sehr starker Untergrund, aus dem die Kanten der Banden als verbreiterte Linien hervorragen. Mit einer gewissen Annäherung kann man aus dem Verlauf des nicht überlagerten Teiles der in Intensität umgezeichneten Banden (in Übereinstimmung mit den oben zitierten Gitteraufnahmen) den weiteren Intensitätsverlauf der gesamten Bande extrapolieren. Eine gewisse Willkür kann man dabei nicht vermeiden, die die Zuverlässigkeit der Resultate herabsetzt. Andererseits ergab sich, daß die Form der Extrapolation in erster Linie nur die absoluten Werte der Ausbeute verfälschen kann, während der Vergleich der relativen Ausbeuten bei Zusatz der verschiedenen Edelgase wenig davon beeinflußt wird. Die so bestimmten Werte wurden dann auf gleiche Anregungsintensität reduziert, indem sie durch die Intensität des Vergleichslichtes dividiert wurden. Mit diesen Werten wurde das Verhältnis der Intensität mit und ohne Gaszusatz bestimmt.

Aus diesen Verhältnissen lassen sich dann die Wahrscheinlichkeiten in einer Weise berechnen, die an die Behandlung der Auslöschungskurven von Stern und Volmer[2]) und die Erweiterung derselben durch Eliaschewitsch (l. c.) anschließt. Da in unserem Falle es sich, insbesondere bei He, um sehr schwach auslöschende Gase handelt, muß man berücksichtigen, daß die durch Überführung entstandenen neuen Niveaus zum Teil durch Stöße wieder in das ursprüngliche Niveau überführt werden können, und ferner sind auch die anderen Einwirkungen der Mehrfachstöße zu berücksichtigen.

Bezeichnen wir mit N_0 die Zahl der pro sec durch das Licht angeregten Teilchen und mit n_0 die stationäre Zahl der gleichzeitig anwesenden angeregten Partikel, sei ferner τ die mittlere Lebensdauer, so muß ohne Zusatzgas bei niedrigen Joddampfdrucken die Gleichung gelten

$$N_0 = \frac{n_0}{\tau}. \qquad (1)$$

Ist Gas anwesend, so wird durch Stöße, deren Zahl proportional dem Druck p ist, 1. ausgelöscht mit der Wahrscheinlichkeit $\delta \cdot p$, 2. die Schwingungs-

[1]) R. W. Wood u. F. W. Loomis, Phil. Mag. **6**, 231, 1928. — [2]) O. Stern u. M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 184, 1919.

energie um ± 1 oder ± 2 Schwingungsquanten geändert mit der Wahrscheinlichkeit εp[1]). Die Wahrscheinlichkeit der Überführung in ein einzelnes bestimmtes Niveau i sei $\varepsilon_i p$, so daß $\sum_i \varepsilon_i p = \varepsilon p$ wird.

Die stationäre Zahl n_p der gleichzeitig angeregten Partikel wird bei Gaszusatz also gegeben sein durch die Gleichung:

$$N_0 = n_p \left(\frac{1}{\tau} + \delta p + \sum_i \varepsilon_i p \right).$$

Hierbei ist aber noch nicht die Mehrfachüberführung berücksichtigt. Ihrem Einfluß tragen wir dadurch Rechnung, daß wir $\sum_i n_i \varepsilon_i p$ abziehen, wobei n_i die stationäre Besetzungszahl im i-ten Niveau ist.

$$N_0 = n_p \left(\frac{1}{\tau} + \delta p + \sum_i \varepsilon_i p \right) - \sum_i n_i \varepsilon_i p. \tag{2}$$

Betrachten wir nun das i-te überführte Niveau, so werden dorthin durch Stöße in der Zeiteinheit $n_p \varepsilon_i p$ Teilchen überführt. Diese verschwinden gerade so wie die direkt angeregten durch Auslöschung, Ausstrahlung und weitere Überführung, wobei die Überführungswahrscheinlichkeit wegen der Mehrfachüberführung nicht mit dem obigen Werte einzusetzen ist, da mit den Nachbarniveaus (mit Ausnahme des ursprünglichen) bereits eine Art Gleichgewicht vorhanden sein wird. Ein Niveau erhält fast ebensoviel von seinem Nachbarniveau, wie es ihm zurückgibt. Als Hauptübertragung kommen in Frage diejenigen nach dem ursprünglichen Zustand und nach weiter entfernten Niveaus, die noch nicht wesentlich besetzt sind. Diesem allen trägt man dadurch Rechnung, daß vor ε_i ein Faktor A[2]) gesetzt wird:

$$n_p \varepsilon_i p = n_i \left(\frac{1}{\tau} + \delta p + \varepsilon_i p A \right),$$

$$N_0 = n_p \left(\frac{1}{\tau} + \delta p + \sum_i \varepsilon_i p \right) - n_p \sum_i \frac{\varepsilon_i^2 p^2}{\frac{1}{\tau} + \delta p + \varepsilon_i p A}. \tag{3}$$

---

[1]) Größere Änderungen als ± 2 Schwingungsquanten treten nach Ausweis der Spektra nicht oder mit unmerklicher Häufigkeit auf. — [2]) Der Faktor A stellt eine Summe dar, die von p abhängt. Eine ausführliche Durchrechnung erübrigt sich, da A in der weiteren Rechnung eliminiert wird.

Die Intensitäten I mit und ohne Gaszusatz sind nun proportional n_p bzw. n_0

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{n_p}{n_0} = \frac{1/\tau}{\frac{1}{\tau} + \delta p + \varepsilon p - \sum_i \frac{\varepsilon_i^2 p^2}{\frac{1}{\tau} + \delta p + \varepsilon_i p A}}. \tag{4}$$

Entsprechend für die Intensität I'_p des überführten Niveaus:

$$\frac{I'_p}{I_p} = \frac{n_i}{n_p} = \frac{\varepsilon_i p}{\frac{1}{\tau} + \delta p + \varepsilon_i p A}. \tag{5}$$

Bei der letzten Gleichung ist noch zu beachten, daß die Emissionswahrscheinlichkeiten der beiden in Frage kommenden Schwingungsniveaus eingeht, die trotz großer Nähe der Niveaus verschieden sein können. (Diese Verschiedenheit ist bedingt durch die zufällige Lage der Knoten der beiden Eigenfunktionen zueinander.) Aus dem Grunde wird für I'_p/I_p ein Mittelwert aus zu mehreren Linien gehörigen Überführungen verwendet.

Eine Umformung der Summe in Gleichung (4) ist folgendermaßen durchführbar: Wären alle ε_i-Werte gleich, so wäre

$$\sum_i \frac{\varepsilon_i^2 p^2 \tau}{1 + \delta p \tau + \varepsilon_i p \tau A} = \frac{z \cdot \varepsilon_i^2 p^2 \tau}{1 + \delta p \tau + \varepsilon_i \tau p A},$$

wenn man mit z die Anzahl der besetzten Niveaus bezeichnet. Aus z und ε_i läßt sich dann $\varepsilon = \varepsilon_i \cdot z$ berechnen. Für den Bruch im Nenner könnte man dann einsetzen I'_p/I_p und würde erhalten

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{1}{1 + \delta \tau p + \varepsilon \tau p - \frac{I'_p}{I_p} \cdot \varepsilon_i z \cdot p \tau}$$

oder

$$\frac{I_0}{I_p} - 1 - \delta \tau p = \varepsilon \tau p \left(1 - \frac{I'_p}{I_p}\right).$$

Diese Gleichung wäre eine Bestimmungsgleichung für ε. Nun haben aber nicht alle ε_i denselben Wert, daher wird der Faktor B eingeführt. Es ergibt sich

$$\frac{I_0}{I_p} - 1 - \delta \tau p = \varepsilon \tau p \left(1 - B \cdot \frac{I'_p}{I_p}\right)^{1}). \tag{6}$$

[1]) Ich möchte darauf hinweisen, daß es nicht möglich ist, jede einzelne Größe I_p/I_0 und I'_p/I_p in ihrer Druckabhängigkeit darzustellen, wenn man den Faktor A als Konstante ansieht. Man kann wohl jede einzelne Gruppe sehr schön darstellen durch ein konstantes A, aber die Größe A wird dann für die beiden Kurven sehr stark verschieden. Aus diesem Grunde wurde obige kombinierte Gleichung verwendet, bei der B nahezu als konstant angesehen werden kann, wie später gezeigt wird.

Durch das Auswertungsverfahren der Flächenvergleichung ergibt sich die Möglichkeit, Aussagen zu machen über die Rotationsüberführung. Die Flächenverbreiterung der Resonanzlinien, die bei Gaszusatz eintritt, wird ja durch die Rotationsüberführung hervorgerufen. Zur Berechnung der reinen Rotationsüberführung werden alle Flächen auf gleiche Höhen umgezeichnet, so daß der Einfluß der Auslöschung und der Schwingungsüberführung eliminiert wird. Dann stellt der Flächeninhalt ein Maß für die Breite dar. Nun ist eine Verbreiterung gleichwertig mit einer Verringerung der Höhe h (die Flächen mit und ohne Gaszusatz müssen gleichen Inhalt haben). Infolgedessen kann man den Gedankengang der S. 258 auch hier benutzen. Es muß sein:

$$N_0 = n_p^* \left(\frac{1}{\tau} + \varrho\, p \right),$$

wenn ϱp die Überführungswahrscheinlichkeit der Rotation bedeutet und die Größen N_0 und n_p^* denen von S. 258 entsprechen. Eine Möglichkeit, Mehrfachüberführung zu berücksichtigen, fehlt uns hier. Aber die Formel gilt annähernd, wie gleich gezeigt werden wird. Durch Kombination mit Gleichung (1) ergibt sich:

$$\frac{h_p}{h_0} = \frac{n_p^*}{n_0^*} = \frac{1}{1 + \varrho\, p\, \tau}. \tag{7}$$

Ergebnisse. Die Gültigkeit der Gleichung (7) wurde geprüft, indem ϱ für verschiedene He-Drucke bestimmt wurde.

He p	0,3	0,59	1,04	2,04	mm
ϱ	0,77	0,71	0,63	0,51	[1]

Die nicht sehr große Schwankung der Werte zeigt, daß man mindestens die richtige Größenordnung erhält. Für die verschiedenen Edelgase ergeben sich dann die Zahlen der Tabelle 1, Spalte VI.

Ehe wir nun die Werte der Schwingungsüberführung bestimmen, prüfen wir die Gültigkeit von Gleichung (6). Dazu wurden insbesondere Messungen an He herangezogen, die für eine Zahl von verschiedenen Drucken bis zu einem Wert von $p = 4$ mm hinauf durchgeführt wurden. Die sich ergebende Druckabhängigkeit von I_p/I_0 und I'_p/I_p ist in den Fig. 3 und 4 dargestellt. Die einzelnen Kurvenpunkte sind hier aus mehreren Werten gemittelt. Auf eine mathematische Darstellung des Kurvenverlaufs wurde aus den bereits angegebenen Gründen verzichtet. Bei der Kurve 2 wurde

[1]) Daß diese Werte von denen in Spalte VI abweichen, ist daraus zu erklären, daß hier andere Linien verwandt wurden, was, wie auch in späteren Fällen, aus experimentellen Gründen sich nicht vermeiden ließ.

Tabelle 1.

	I*)	II**)	III**)	IV	V***)	VI****)	VII
	$r \cdot 10^8$	$\sigma^2 \cdot 10^{16}$	$Z \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^{24}$	$\varrho \cdot 10^{-8}$	$\delta \cdot 10^{-8}$
He	0,98	13,69	17,8	1,99	0,20	0,85	0,04
Ne	1,18	15,17	9,06	4,31	0,39	0,79	0,08
Ar	1,46	17,47	7,70	5,87	1,63	0,91	0,25
Kr	1,60	18,66	6,09	7,90	2,46	0,76	0,45
Xe	1,75	19,98	5,57	9,27	4,00	0,45	0,85

	VIII				IX	X	XI	XII	XIII
	p mm	I_0/I_p	I'_p/I_p	$\varepsilon \cdot 10^{-8}$	$Q \cdot 10^{16}$	$r_{J_2} \cdot 10^8$	ϱ/Z	ε/Z	δZ
He	0,95	1,82	0,52	1,47	113	9,6	4,8	8,3	0,23
Ne	1,15	1,77	0,45	0,95	159	11,4	8,7	10,5	0,88
Ar	1,11	2,03	0,42	1,06	240	14,0	11,8	13,8	3,3
Kr	1,13	2,32	0,34	1,01	309	16,0	12,5	16,6	7,4
Xe	1,15	3,15	0,28	1,34	480	20,1	8,1	24	15

*) H. A. Stuart, Molekülstruktur. S. 36. Berlin, Springer, 1934. — **) $r_{J_2} = 2{,}72$ Å gesetzt. — ***) M. Born, W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 396, 1924. — ****) Die p-Werte, aus denen ϱ bestimmt wurde, sind dieselben wie in Spalte VIII.

nur Überführung nach dem Niveau 25 berücksichtigt. Die Überführung nach 27 ist von fast derselben Größe, was wohl damit zusammenhängt, daß die mittlere kinetische Relativenergie bei der gewählten Temperatur dreimal größer ist als der für die Verstärkung um ein Schwingungsquant aufzuwendende Betrag. Die Änderung der Schwingungsquantzahl um 2 ist seltener. Auch hier läßt sich nur ein geringer Unterschied bei einem Sprung nach oben oder unten angeben [1]). Die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges um 2 verhält sich zu der eines Sprunges um 1 ungefähr wie 0,6 : 1. Diese Werte sind vor allem dadurch unsicher, daß die schwächeren Banden 24 und 28 von den stärkeren Banden 25 und 27 der Nachbarn stark überdeckt werden.

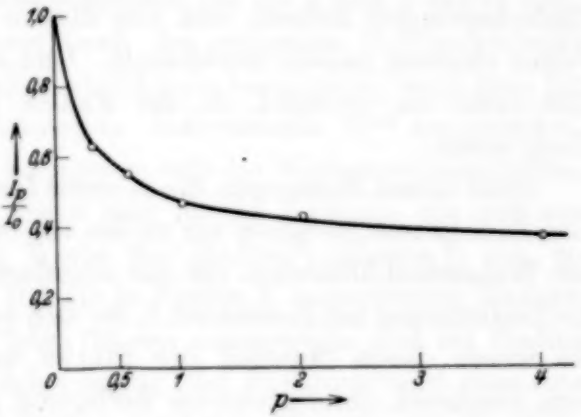


Fig. 3.

[1]) Es scheint so, als ob der Übergang nach 28 häufiger ist als der nach 24.

Für He wurde unter Zugrundelegung der Übergänge nach 24, 25, 27, 28 der theoretisch mögliche Wert für B in Gleichung (6) berechnet. Es ergab sich $B \sim 0{,}85$, wenn man für I'_p/I_p den für 25 und 27 gemittelten Wert einsetzt. Es zeigt sich nämlich, daß B weitgehend unabhängig ist von dem Verhältnis des Zweifach- zum Einfachsprunge. Läßt man dieses von 0,2 bis 0,7 variieren, so ändert sich der Faktor lediglich von 0,85 über 0,83 bis 0,88. Dieses Verhältnis der beiden Sprünge ist aber das einzige, was sich bei verschiedenen Drucken ändern könnte. Nun wurden für He bei verschiedenen Drucken die $\varepsilon\tau$-Werte bestimmt und eine gute Übereinstimmung gefunden.

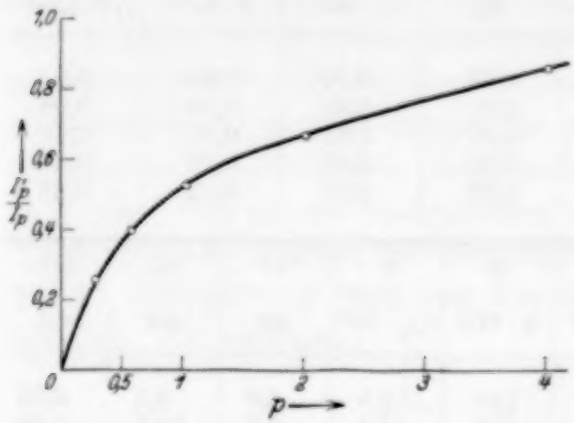


Fig. 4.

He p	0,59	1,04	2,04	4,05 mm	
$\varepsilon\tau$	2,0	1,9	1,4	1,4	[1])

Man wird daher schließen dürfen, daß es berechtigt ist, B als Konstante anzusehen. Die Benutzung dieser Auswertungsmethode bietet den Vorteil, daß sie in gleicher Weise für alle Gase verwendet werden kann. Bei einem anderen Gase kann sich ebenfalls nur das Verhältnis von Zweifach- zu Einfachsprüngen ändern, und von diesem Verhältnis ist die Konstante in weiten Grenzen nahezu unabhängig. Und selbst eine geringfügige Änderung fällt nicht ins Gewicht, da der Faktor ja nur vor einem Korrektionsgliede steht.

Nach diesen Messungen, die in erster Linie die Kontrolle der Gleichungen zum Ziele hatten, kommen wir zu den uns eigentlich interessierenden Werten der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Edelgase. Am einfachsten ist die Bestimmung der Konstante δ, die sich auf die echte Auslöschung bezieht. Sie wurde durch Messung der Stärke der Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Gasdruck ohne spektrale Zerlegung gemessen. Genaue Werte für δ konnten aus der Literatur nur für He und Ar entnommen werden. Ein Vergleich mit den hier bestimmten zeigte für He und Ar eine sehr gute Übereinstimmung mit Werten, die von Franck und Wood (l. c.) und Berg[2]) bestimmt wurden. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle,

[1]) Daß diese Werte von den späteren abweichen, ist daraus zu erklären, daß hier andere Linien gewählt wurden. — [2]) O. Berg, ZS. f. Phys. **79**, 89, 1932.

Spalte VII angegeben. Mit Hilfe dieser Werte und der Konstanten $B = 0{,}85$ wurden mittels Gleichung (6) die ε-Werte aus den I_p/I_0- und I'_p/I_p Werten bestimmt. Letztere sind gewonnen durch Mittelung der Linienintensitäten, die zu Übergängen nach den unteren Schwingungsniveaus 3, 6, 8, 10 und zu der Überführung nach 25 und 27 gehören. Aus $\varepsilon\tau$ ergibt sich ε durch Multiplikation mit 10^8 [1]). Die benutzten Ausgangswerte sind zusammen mit den ε-Werten in Spalte VIII angegeben.

Die Genauigkeit, mit der diese Werte für ε und ϱ bestimmt sind, wird außer durch den schon verhältnismäßig großen Fehler der Photometrierung hauptsächlich begrenzt durch die oben geschilderten Schwierigkeiten einer Ausmessung der Intensität der sich überlagernden Banden. Der Gesamtfehler in der Ausmessung der Fläche einer Einzelbande kann im Prinzip sicherlich 50% betragen. Da aber bei allen Flächen in gleicher Weise gearbeitet wurde, so geht dieser Fehler höchstens in die Bestimmung der Absolutwerte von ε und ϱ für die verschiedenen Gase ein; dagegen in viel geringerem Maße für die Relativwerte. Wir haben uns überzeugt, daß ein so grobes und sicherlich fehlerhaftes Auswertungsverfahren, nämlich die Ausmessung des oberen Teiles der Flächen, der noch nicht durch das Zusammenlaufen der Bande gestört ist, für die relativen Werte den gleichen Gang ergibt, während die Absolutwerte sich maximal um den Faktor 2 ändern. Wir schätzen deshalb den möglichen Fehler bei der Bestimmung der Absolutwerte auf $\pm$ 50%. Die Relativwerte dürften mindestens auf $\pm$ 30% genau sein.

Aus den oben angegebenen Absolutgrößen für die ε und ϱ ergibt sich, daß auch hier wie bei Eliaschewitsch der wirksame Stoßquerschnitt größer ist als der nach der kinetischen Gastheorie berechnete, wenn man für die mittlere Lebensdauer der angeregten Jodmoleküle 10^{-8} sec einsetzt. Setzt man die Stoßausbeute = 1, so ergeben sich die Wirkungsquerschnitte, die in Spalte IX angegeben sind. Setzt man für die Edelgase die sich aus der inneren Reibung ergebenden Werte der Radien [2]) (Spalte I) ein, so bekommt man für das angeregte Jod die in Spalte X angegebenen Radienwerte. Aus der inneren Reibung folgt für das unangeregte Jod ein Radius von $2{,}23 \cdot 10^{-8}$ cm [3]). Durch die Schwingung und Anregung wird man eine Vergrößerung des gaskinetischen Radius verstehen, da, wie aus der Darstellung der Potentialkurven [4]) ersichtlich ist, das angeregte Jodmolekül, das 26 Schwingungsquanten besitzt, am kernnahen Umkehrpunkt 2,7 Å

[1]) H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **54**, 484, 1928. Eine Berücksichtigung der J_2-Auslöschung ist nicht nötig, da diese bereits in dem Wert für die Lebensdauer steckt. — [2]) H. A. Stuart, Molekülstruktur. S. 36. Berlin, Springer, 1934. — [3]) H. A. Stuart, l. c. — [4]) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 1187, 1931.

und am kernfernen Umkehrpunkt 3,8 Å Kernabstand hat. Der hier sich ergebende Wert ist aber noch bis zu fünfmal größer. Es muß offen bleiben, ob das an der Ungenauigkeit der Kenntnis des Wertes für τ liegt. Sonst hat man anzunehmen, daß schon in einem Abstand von 10 bis 20 Å starke Kräfte zwischen einem angeregten Jodmolekül und einem Edelgasatom vorhanden sind.

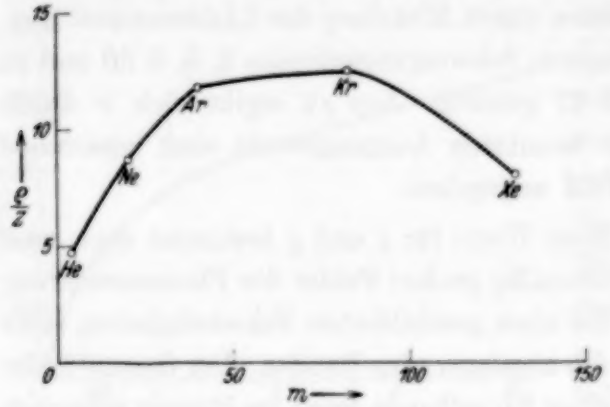


Fig. 5.

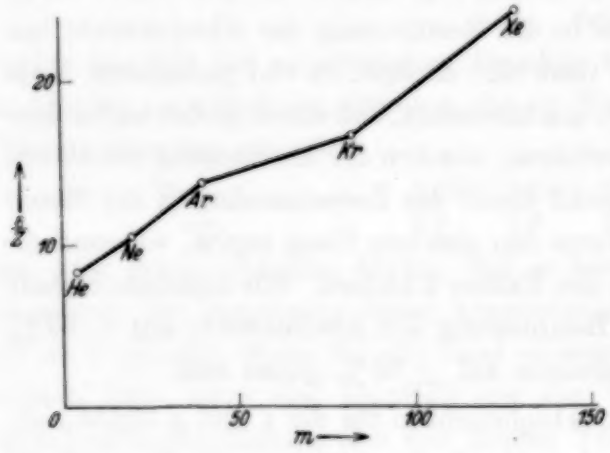


Fig. 6.

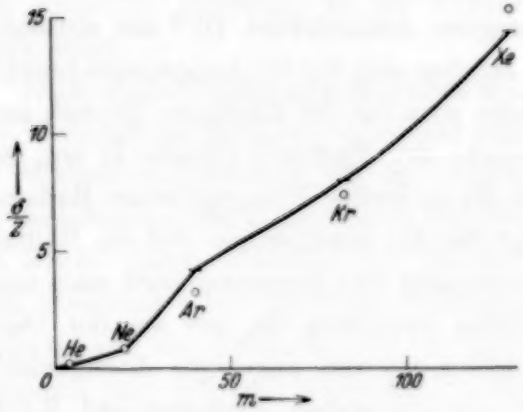


Fig. 7.

Um Aussagen über den Einzelvorgang machen zu können, müssen wir die Übergangswahrscheinlichkeiten jeweils auf einen Stoß beziehen, also alle Werte durch die Stoßzahl Z dividieren. Für das angeregte Jod ist ein mittlerer Radius von 2,72 Å verwendet (der gaskinetische Radius 2,23 Å wurde entsprechend der aus den Potentialkurven sich ergebenden Aufweitung durch Schwingungsanregung vergrößert). Die Ausbeuten für δ/Z, ε/Z und ϱ/Z werden also größer als 1. Es ergeben sich so die Werte der Spalten XI, XII und XIII. Diese Werte sind in Abhängigkeit von der Masse des stoßenden Gasteilchens in den Fig. 5, 6 und 7 dargestellt. Die gemessenen Werte sind als Kreise eingezeichnet.

Besprechung der Resultate. Vergleicht man die Werte für die Rotations- und Schwingungsüberführung, so fällt auf, daß sie zwar gleiche Größen-

ordnung haben, aber daß die Werte der Rotationsüberführung etwas kleiner sind als für die Schwingungsüberführung. Auch bei N_2 und H_2 scheint das so zu sein; denn Eliaschewitsch erhält für die Summe von Rotation + Schwingungsüberführung bei diesen Zusatzgasen Werte, die ungefähr das Doppelte unserer einzelnen Überführungswahrscheinlichkeiten betragen. Die scheinbar größere Überführbarkeit der Rotation, wie sie Wood und Loomis aus dem Anblick ihrer Spektren entnehmen zu können glaubten, ist demnach nur vorgetäuscht. Die Schwingung scheint schwächer überführt, weil an ihr die starke Schwächung durch Rotationsüberführung angreift. Umgekehrt umfaßt die Rotationsüberführung eine größere Zah von Quanten als die Schwingungsüberführung, was mit der verschiedenen Größe der Schwingungs- und Rotationsquanten zusammenhängt. Der Gang der Ausbeute an Stößen, die Rotationsüberführung hervorrufen, mit dem Atomgewicht, wird trotz der Ungenauigkeit der Messung wohl in seinem allgemeinen Verlauf richtig durch Fig. 5 dargestellt. Auch das Absinken der Ausbeute von Xe gegenüber derjenigen des Kr dürfte reell sein. Eine theoretische Deutung des Kurvenverlaufs kann nicht gegeben werden.

Die Abhängigkeit der Überführung der Schwingungsenergie vom Atomgewicht des Störgases zeigt einen ausgesprochenen Gang mit der Masse (Fig. 6). Gegenüber den Bestimmungen der Anregungswahrscheinlichkeit eines Schwingungsquants von Molekülen im Grundzustand durch Zusammenstöße, wie sie bei den akustischen Versuchen von Eucken[1]) und Kneser[2]) und Mitarbeitern gewonnen sind und denen der Ausbeute an aktivierenden Zusammenstößen, die Volmer[3]) beim N_2O gemessen hat, fallen zwei Unterschiede besonders auf. Einmal sind die Ausbeuten der Überführung, wie sie in dieser Arbeit gefunden sind, ungeheuer viel größer als bei den akustischen und Aktivierungsversuchen und zweitens ist der Gang mit der Masse gerade umgekehrt wie bei Eucken und Volmer. Eine Erklärung für die Größenordnungsunterschiede haben nach einer qualitativen Abschätzung für die Übergangswahrscheinlichkeiten schon Franck und Eucken (l. c.) gegeben. Bei den Fluoreszenzversuchen von Joddampf handelt es sich um sehr stark schwingende angeregte Jodmoleküle, bei denen schon reichlich mehr als die Hälfte der Dissoziationsarbeit geleistet ist. Solch stark schwingende Systeme werden Störungen durch das Elektronensystem anderer Atome in sehr viel höherem Maße ausgesetzt

---

[1]) A. Eucken u. R. Becker, ZS. f. phys. Chem. (B) **27**, 219, 1934. — [2]) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **21**, 682, 1934. — [3]) M. Volmer u. M. Bogdan, ZS. f. phys. Chem. (B) **21**, 257, 1933.

sein als die nichtschwingenden Moleküle bei den anderen oben genannten Versuchen.

Den verschiedenen Gang mit der Masse wird man in Anlehnung an Vorstellungen von Rice und Zener[1]) vielleicht dadurch deuten können, daß es für die Ausbeute auf das Verhältnis Stoßdauer : Schwingungsdauer ankommt. So lange dies Verhältnis klein ist, wird die Ausbeute mit steigender Stoßdauer anwachsen; die Wirkung eines Fremdatoms wird um so stärker sein, je länger der Stoß dauert. Hat die Stoßdauer jedoch einen Wert erreicht, der in der Gegend der Schwingungsdauer des gestoßenen Teilchens liegt, so sinkt die Ausbeute trotz weiter steigender Stoßdauer, da jetzt der Stoß so lange dauert, daß dem stoßenden Teilchen der übertragene Impuls wieder zurückgegeben werden kann. Da die Stoßdauer D umgekehrt proportional der Relativgeschwindigkeit ist, gilt $D \sim \sqrt{\mu}$, wobei μ die resultierende Masse $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_{J_2}}$ ist. Jod hat wegen seiner großen Massen eine relativ große Schwingungsdauer. Das Maximum würde daher also erst bei größeren Massen auftreten (bei größeren als Xe in unserem Falle). Im Gegensatz dazu ist die Schwingungsdauer von Cl_2 bei Eucken und von N_2O bei Volmer sehr klein, so daß das Maximum bei kleineren Massen liegen würde. Bei den Fluoreszenzversuchen im Joddampf würden nach dieser Annahme die gemessenen Punkte auf der anderen Seite des Maximums liegen als die bei N_2O und Cl_2 im Grundzustand durchgeführten Messungen. Für diese Deutung spricht die Tatsache, daß die Kurven der Ausbeuten φ/Z von Volmer und unsere Kurve der ε/Z stark eingeebnet werden durch Multiplikation mit bzw. Division durch D (Fig. 8). Weitere systematische Untersuchungen sowohl der Fluoreszenz wie der Schalldispersion bei geeigneten Stoßpartnern sind zur Prüfung der Hypothese nötig.

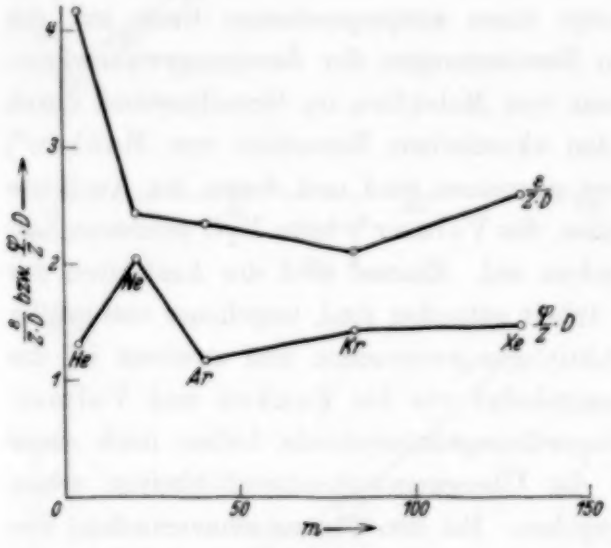


Fig. 8.

[1]) O K. Rice, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 4558, 1932; C. Zener, hys. **R** v. **37**, 556, 1931; **38**, 277, 1931.

Einfach und eindeutig läßt sich nur die Kurve 7 interpretieren, die die Auslöschung als Funktion des Atomgewichts des Störgases wiedergibt. In Analogie zu den Resultaten von Turner[1]) über die magnetische Auslöschung der Fluoreszenz haben Loomis[2]), Turner[3]) und Kondratjew[4]) die Auslöschung der Jodfluoreszenz durch Stöße als einen durch Störung bedingten Übergang von einer Anziehungskurve auf eine Abstoßungskurve bezeichnet. Man wird schließen, daß der Übergang mit der Dauer der Störung, also der Stoßdauer, und mit der Stärke der Störung anwächst. Letztere aber sollte mit der Polarisierbarkeit der Störatome parallel gehen.

In der Tat ergibt sich für die Auslöschung eine Proportionalität mit der Stoßdauer und Polarisierbarkeit der stoßenden Edelgasatome, was daraus hervorgeht, daß δ/Z innerhalb der Beobachtungsfehler durch die Beziehung

$$\frac{\delta}{Z} = \text{const}\,\frac{PD}{\sigma^2} = \text{const}\,\frac{\text{Polarisation}\cdot\text{Stoßdauer}}{\text{Wirkungsquerschnitt}}$$

dargestellt wird. Die ausgezogene Kurve in Fig. 7 ist durch die der Gleichung entsprechenden Punkte gelegt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Franck, danke ich für die Anregung der Arbeit und das große Interesse, das er stets für ihren Fortgang hatte. Den Assistenten Fräulein Prof. Dr. Sponer und Herrn Prof. Dr. Cario danke ich für wertvolle Ratschläge. Herrn Prof. Dr. Kienle von der Sternwarte danke ich für liebenswürdige Beratung. Der für die Spektralaufnahmen benutzte Steinheilsche Spektrograph sowie eine Ölpumpe waren Fräulein Prof. Dr. Sponer, das Photometer Herrn Prof. Dr. Cario von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung der Apparate möchte ich meinen besten Dank sagen.

Göttingen, II. physikalisches Institut, Juni 1935.

---

[1]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **65**, 464, 1930. — [2]) F. W. Loomis und H. Q. Fuller, Phys. Rev. **39**, 180, 1931. — [3]) L. A. Turner, Phys. Rev. **41**, 627, 1932. — [4]) V. Kondratjew u. L. Polak, ZS. f. Phys. **76**, 386, 1932.

Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern.

II. Optische Untersuchungen an einem Glasblock.

Von **E. Hiedemann** und **K. H. Hoesch** in Köln.

(Eingegangen am 15. Juli 1935.)

Es wird darauf hingewiesen, daß mit der direkten Messung der Gitterkonstanten des Schallwellengitters eine viel höhere Absolutgenauigkeit in dem jetzt leicht zugänglichen Frequenzgebiet erreicht werden kann als mit der Ausmessung der Beugungsspektren. — Untersuchungen des Schallwellengitters im polarisierten Licht ergaben eine unerwartete Abhängigkeit des beobachteten Streifenabstandes von der Lage der Polarisationsebene des in den Glasblock eintretenden Lichtes. Einige Messungen werden mitgeteilt.

Schon bei der Entdeckung der optischen Beugungserscheinungen am Schallwellengitter[1]) wurde auf ihre Bedeutung für die Messung der Schallwellenlänge und damit der Schallgeschwindigkeit hingewiesen.

Da die Schallwellenlängen in dem leicht zugänglichen Frequenzbereich von der Größenordnung einiger Zehntel Millimeter sind, so sind die Beugungswinkel sehr klein und ihre genaue Messung sehr schwierig. Daher sind auch die bis jetzt mitgeteilten Messungen der Schallgeschwindigkeit in bezug auf ihre Absolutgenauigkeit sehr wenig befriedigend; die Ergebnisse weichen von den mit anderen Methoden gemessenen durchweg um rund 1%, oft auch mehr, ab. Von der unmittelbaren Messung des Schallwellengitters, der Ausmessung der Gitterkonstante selbst, war bei diesen Wellenlängen eine viel größere Genauigkeit zu erwarten. Aus diesem Grunde hat der erstgenannte Verfasser mit verschiedenen Mitarbeitern, besonders mit Bachem, die Methode der Sichtbarmachung des Schallwellengitters in flüssigen[2]) und festen[3]) Körpern systematisch entwickelt, mit dem Ziele, Schallgeschwindigkeitsmessungen hoher Absolutgenauigkeit durchzuführen. Daß daneben die Sichtbarmachung des Schallfeldes von besonderer Bedeutung für die Untersuchung von Schallausbreitungsvorgängen ist, braucht wohl nicht näher be-

---

[1]) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 410, 1932; R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932. — [2]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934; **88**, 395, 1934; Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ebenda **89**, 502, 1934; **91**, 418, 1934; **94**, 68, 1935; E. Hiedemann u. N. Seifen, ebenda **91**, 413, 1934; E. Grossmann u. E. Hiedemann, ebenda **95**, 383, 1935. — [3]) E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934; E. Hiedemann u. K. Hoesch, Naturwissensch. **23**, 511, 1935.

gründet zu werden. Die Sichtbarmachungsmethode in Flüssigkeiten ist inzwischen soweit entwickelt worden, daß — wie bereits kurz mitgeteilt — eine Relativgenauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ in günstigen Fällen sogar $1 \cdot 10^{-5}$ erreicht werden konnte. Da das zuerst interessierende Problem der Messung der Konzentrationsabhängigkeit elektrolytischer Lösungen[1]) nur eine hohe Relativgenauigkeit verlangte, wurde dabei eine besonders einfache Einhaltung der Frequenzkonstanz und zugleich der Frequenzbestimmung verwandt, die allerdings einen Fehler der Absolutmessungen bis zu $1\,^0/_{00}$ bewirken konnte. Es wird jetzt daran gearbeitet, die Absolutgenauigkeit der Methode zu steigern. Es kann jetzt schon gesagt werden, daß die Steigerung der Absolutgenauigkeit für die Messung der Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten bis $1 \cdot 10^{-4}$ mit Sicherheit gelingen wird, und daß nach Anbringung weiterer Verbesserungen (genauere Ermittlung der Streifenmitte mittels photometrischer bzw. bolometrischer Methoden) wahrscheinlich sogar eine Absolutgenauigkeit von 10^{-5} erreichbar werden dürfte[2]). Für Messungen in festen durchsichtigen Körpern ist eine so hohe Genauigkeit wie bei Flüssigkeiten wohl nicht zu erreichen, da die Temperaturkonstanz schwer hinreichend groß gemacht werden kann. Auch wenn ein stationärer Zustand erreicht ist, wird die Ungleichmäßigkeit der Temperaturverteilung die Meßgenauigkeit begrenzen. Immerhin ist eine Absolutgenauigkeit auch bei festen Körpern zu erwarten, welcher erheblich über der bei Ausmessung der Beugungsbilder erreichbaren liegt. Nachdem Schaefer und Bergmann[3]) mittels ihrer Methode der schwingenden Kristalle Beugungsbilder erhalten haben, aus denen nach der Theorie von Fues und Ludloff[4]) die adiabatischen, elastischen Konstanten eines Kristalles berechnet werden können, wobei das System elastischer Konstanten mit einer sehr hohen Relativgenauigkeit bestimmbar sein dürfte, die Absolutgenauigkeit aber beschränkt ist durch die Kleinheit der Beugungswinkel, erschien es von besonderem Interesse, die Absolutgenauigkeit der Schallgeschwindigkeitsbestimmungen auch in festen Körpern zu steigern. Es braucht dann nämlich zu einer Aufnahme nach Schaefer und Bergmann nur ein einziges Schallwellengitter mit großer Absolutgenauigkeit gemessen zu werden, worauf das ganze System der gewonnenen elastischen Konstanten eine entsprechend hohe Absolutgenauigkeit erhält.

---

[1]) H. Falkenhagen u. Ch. Bachem, Nature **135**, 830, 1936; ZS. f. Elektrochem., im Druck. — [2]) Siehe auch Ch. Bachem, Dissertation Köln 1935. — [3]) Cl. Schaefer u. L. Bergmann, Berl. Ber. 1934, Heft XIII; Naturwissensch. **22**, 685, 1934. — [4]) Cl. Schaefer u. L. Bergmann, Berl. Ber. 1935; E. Fues u. H. Ludloff, ebenda.

Nachdem wir zunächst einige Meßreihen an einem schwingenden Quarz selbst ausgeführt hatten, wobei wir feststellen konnten, daß sich auch die zur Erregungsrichtung senkrechte Kopplungswelle einfach dadurch sichtbar machen läßt, daß man den als Lichtquelle dienenden Spalt um 90° dreht, haben wir einige Messungen an einem Glasblock ausgeführt, der durch einen Piezoquarz erregt wurde. Der Glasblock hatte die Dimensionen $26{,}02 \times 28{,}10 \times 30{,}12\ mm^3$. Die Messungen sollten zunächst nur über die jetzt schon erreichbare Meßgenauigkeit orientieren.

Genau wie in einem Quarzblock läßt sich auch in einem mit einem Quarz erregten Glasblock die senkrecht zur Erregungsrichtung verlaufende Kopplungsschwingung sichtbar machen.

Für die Genauigkeit der Streifenmessung mögen einige Meßreihen der Schallwellenlänge in der Erregungsrichtung ein Beispiel geben. Hierbei sei betont, daß die mitgeteilte Genauigkeit nur das Ergebnis unserer vorläufigen Anordnung ist und wohl noch gesteigert werden kann. Für den Abstand von je 30 Streifen wurden in sechs Meßreihen folgende Werte gefunden: 21,059, 21,055, 21,054, 21,031, 21,030 und 21,043 mit einem Mittelwert von 21,0453; mit einer maximalen Abweichung der Meßreihen voneinander um $1{,}4\,^0/_{00}$ oder mit einem mittleren Fehler des Mittelwertes von $0{,}25\,^0/_{00}$.

Das Meßprinzip war dabei das von Bachem und Hiedemann mitgeteilte. Der Glasblock war auf dem Schlitten eines Komparators angebracht und wurde bei feststehendem Mikroskop und Spalt verschoben. Hierdurch werden etwaige Mängel an Parallelität des eintretenden Lichtbündels unschädlich, da die Streifen immer unter denselben optischen Bedingungen beobachtet werden. Da die Meßgenauigkeit u. a. von der Schärfe der Streifen abhängt, wollten wir, da die bolometrische Methode noch nicht durchentwickelt ist, auf eine einfachere Weise eine größere Streifenschärfe erzielen. Da Tyndall und schon Biot die Schwingungsknoten in einem Glasstab durch Aufhellung des Gesichtsfeldes bei Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols sichtbar gemacht hatten, brachten wir den schwingenden Glasblock ebenfalls zwischen zwei gekreuzte Nicols, wobei die Polarisationsebene zufällig einen Winkel von etwa 45° mit der Richtung des Spaltes bildete. Es konnte auf diese Weise tatsächlich an mehreren Stellen des Frequenzspektrums ein kontrastreicheres Streifenbild erzielt werden.

War dagegen die Richtung der Polarisationsebene parallel dem Spalt und der Schallwellenfront, so wurden andere kleinere Streifenabstände sichtbar, die ohne polarisiertes Licht überhaupt nicht aufzufinden waren und auch dann nicht gesehen werden konnten, wenn die Polarisationsebene um mehr als etwa 15° aus dieser Richtung gedreht wurde. Stand die Richtung

der Polarisationsebene senkrecht zum Spalt, so beobachteten wir keine Streifen, sondern sehr unübersichtliche Erscheinungen und eine allgemeine Aufhellung des Gesichtsfeldes.

Die unter 45° beobachteten Streifen hatten die gleichen Abstände wie bei der Messung in natürlichem Licht. Es sei hier bemerkt, daß nach Ausschalten des Senders manchmal eine Aufhellung des Gesichtsfeldes übrig blieb, die nach etwa 10 Minuten abklang. Durch Anblasen mit einem warmen Luftstrom konnten wir dieselbe Erscheinung bekommen, so daß sie damit auf Temperaturwirkung zurückzuführen ist. Hierdurch wird bei großen Schallamplituden die Messung des Streifenabstandes im polarisierten Licht unmöglich, wogegen im natürlichen Licht sich unsere Methode der Sichtbarmachung auch dann anwenden läßt, wobei natürlich eine Änderung des Streifenabstandes infolge der Temperaturerhöhung auftritt. Für die Messungen im polarisierten Licht wurde daher mit geringeren Schallamplituden gearbeitet.

Bei der Ausmessung von Streifen mit geneigter Polarisationsebene, die also auch ohne polarisiertes Licht erhalten werden können, fanden wir für den Abstand von je 30 folgende Werte: 17,742, 17,712, 17,754, 17,712, 17,730 und 17,743 mit einem Mittelwert von 17,732; einer maximalen Abweichung der Messungen voneinander um $2{,}4\,^0/_{00}$ und einem mittleren Fehler des Mittelwertes von $0{,}4\,^0/_{00}$. Bei gleicher Frequenz aber Einstellung der Polarisationsebene parallel zum Spalt wurden folgende Abstände für je 55 Streifen gefunden: 19,737, 19,739, 19,740, 19,723, 19,755, 19,768 und 19,715 mit einem Mittelwert von 19,7396, einer maximalen Abweichung der Messungen voneinander um $2{,}7\,^0/_{00}$ und einem mittleren Fehler des Mittelwertes von $0{,}34\,^0/_{00}$.

Die Streifenabstände, die bei den verschiedenen Polarisationsebenen gemessen wurden, standen im Verhältnis 17 zu etwa 28. Der Quotient aus Glasdicke und Streifenabstand für die auch im natürlichen Licht sichtbaren Streifen ergab, daß es sich um die 51. Harmonische handeln mußte. Es ist hiernach naheliegend, zu vermuten, daß die Beobachtung der Streifen bei verschiedener Lage der Polarisationsebene u. U. die Möglichkeit bietet, verschiedene elastische Schwingungen getrennt zu untersuchen. Hierfür spricht auch folgendes: Bei einer gewissen Frequenz konnten wir im polarisierten Licht gleichzeitig zwei Streifensysteme verschiedener Abstände beobachten, die man durch Drehen der Polarisationsebene getrennt ausmessen konnte.

Wurde statt des Spaltes eine Lochblende verwendet, so erhielten wir ohne Nicols Bilder des Schallwellengitters in Richtung der Erregung. Bei

gekreuzten Nicols konnte man u. U. die von Schaefer und Bergmann gefundenen Schnitte durch das Streuvermögen des Kristalls erhalten, die diese mittels einer Dunkelfeldbeleuchtung photographiert haben. In der Tat besteht ja eine gewisse Ähnlichkeit beider Anordnungen, da bei gekreuzten Nicols nur die Stellen sichtbar werden, in denen Doppelbrechung infolge extremer Dichteschwankungen auftritt. Deshalb können wir von der Wiedergabe solcher Photogramme absehen und auf diejenigen von Schaefer-Bergmann verweisen. Außer den Schaefer-Bergmannschen Bildern kann man aber auch Abbildungen bekommen, in denen das dunkle Gesichtsfeld von hellen rechteckigen Flecken in senkrechter und waagerechter Richtung durchsetzt wird, also ein einfaches Flächengitter zu sehen ist.

Es liegt noch nicht genügend Material vor, um eine theoretische Erklärung der beobachteten Erscheinungen geben zu können. Man kann aber vielleicht das Auftreten der unerwarteten schmalen Streifen in etwa verstehen durch die Grundannahme der Theorie von Fues und Ludloff (l. c.), daß bei den optischen Erscheinungen in schwingenden Kristallen alle diejenigen elastischen Eigenschwingungen in Betracht kommen, die mit der erregenden Frequenz in Resonanz stehen.

Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln, der Helmholtzgesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken wir die Mittel zur Durchführung der Versuche.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung, Juli 1935.

Zusatz bei der Korrektur. Das nur im polarisierten Licht beobachtbare System enger Streifen konnte inzwischen als bewirkt durch die Transversalwelle erkannt werden. Unter gewissen Annahmen lassen sich aus den Abständen der beiden Streifensysteme und der Frequenz die elastischen Konstanten des Glases mit sehr großer Genauigkeit bestimmen. Siehe die folgende Mitteilung.

Eine neue Präzisionsmethode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von isotropen durchsichtigen Festkörpern.

Von **E. Hiedemann** in Köln.

(Eingegangen am 29. Juli 1935.)

Durch optische Untersuchung eines in hohen Harmonischen schwingenden Glasblocks in natürlichem und polarisiertem Licht ist es möglich, die Wellenlänge der Longitudinal- und der Transversalwellen mit großer Genauigkeit zu messen. Mißt man noch die Frequenz, so lassen sich alle elastischen Konstanten des Glases bestimmen, wenn man annimmt, daß in einem Körper, dessen lineare Dimensionen groß gegenüber der Wellenlänge sind, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der elastischen Wellen denjenigen in einem allseitig unendlich ausgedehnten Körper mit großer Annäherung entsprechen. Vorläufige Messungen in einem Glasblock bekannten Elastizitätsmoduls beweisen die Berechtigung der Annahme.

Bei Messungen der Gitterkonstante des Ultraschallwellengitters in einem Glasblock, die von K. H. Hoesch und dem Verf.[1]) ausgeführt wurden, zeigte sich eine unerwartete Abhängigkeit des beobachteten Streifenabstandes von der Lage der Polarisationsebene des in den Glasblock eintretenden Lichtes, wenn durch ein zum Polarisatornicol gekreuztes Nicol beobachtet wurde. War die Polarisationsebene des eintretenden Lichtes parallel der Schallwellenfront, so wurde ein System von wesentlich geringerem Streifenabstand beobachtet, als im natürlichen Licht. Bei dem Bericht über diese Untersuchungen wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Beobachtung der Streifen bei verschiedener Lage der Polarisationsebene u. U. die Möglichkeit bieten könne, verschiedene elastische Schwingungen getrennt zu untersuchen. Weitere Untersuchungen haben diese Vermutung bereits bestätigt und zu einer neuen Präzisionsmethode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von durchsichtigen isotropen Festkörpern geführt.

Aus der Tatsache, daß es nicht gelang, die in polarisiertem Licht gefundenen engen Streifen im natürlichen Licht gemäß der vom Verf. und seinen Mitarbeitern entwickelten Methode zu erhalten, muß geschlossen werden, daß diese Streifen nicht als Konvergenzlinien im Sinne des von Lucas und Biquard[2]) berechneten Strahlenverlaufs durch ein von Ultraschallwellen durchsetztes Medium aufzufassen sind. Das bedeutet aber,

[1]) E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **96**, 268, 1935. — [2]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932.

daß die durch die Streifen abgebildete Welle keine longitudinale Komponente hat; sie muß eine reine Transversalwelle sein. Daß bei einer Transversalwelle die Knotenlinien bei Beobachtung mittels gekreuzter Nicols als Stellen maximaler Druckbeanspruchung durch Doppelbrechung sichtbar werden, ist ohne weiteres verständlich; warum sie dagegen nur bei einer bestimmten Lage der Polarisationsebene beobachtet werden können, bedarf noch der Aufklärung. Die experimentellen Beobachtungen scheinen jedenfalls zu der Annahme zu zwingen, daß die beobachteten Abstände der weiten und der engen Streifen die Halbwellenlängen der Longitudinal- und der Transversalwellen angeben. Kennt man daher noch die Frequenz, so müssen sich die elastischen Konstanten des Glases ermitteln lassen, wenn die gewonnenen Werte in die für den schwingenden Glasblock gültigen Formeln eingesetzt werden.

Da der Glasblock in hohen Harmonischen — der 51 bzw. 84 — erregt wurde, war die Wellenlänge klein gegenüber den Kantenlängen des Glasblocks. Die Annahme ist daher naheliegend, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elastischen Wellen mit guter Annäherung derjenigen in einem allseitig unendlich ausgedehnten Medium entspreche. Die gleiche Annahme wurde schon von Fues und Ludloff[1]) bei ihrer Theorie der Schaefer-Bergmannschen Interferenzfiguren in schwingenden Kristallen gemacht, wobei sich ihre Berechtigung an der sehr guten Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Interferenzfigur erwies. Die Genauigkeit, mit welcher sich diese Theorie an der Erfahrung prüfen läßt, ist etwa 1%; die erwähnte Annahme dürfte also mit etwa der gleichen Genauigkeit bereits bewiesen sein. Da die Ausmessung der Streifenabstände eine viel höhere Meßgenauigkeit zuläßt als die Ausmessung der Beugungsbilder, ist es von Interesse, zu wissen, ob die Annahme gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit wie im allseitig unendlich ausgedehnten Medium unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht noch weit besser zutreffe, als auf 1%. Hierfür sprechen die Ergebnisse der Messungen der hohen Harmonischen von Quarz-Dickenschwingern, über die vor kurzem in zwei verschiedenen nahezu gleichzeitigen und voneinander unabhängigen Mitteilungen berichtet wurde[2]). Es wurde in beiden Arbeiten gefunden, daß die hohen Harmonischen unter sich keine anharmonischen Abweichungen — oder solche von weniger als etwa 1‰ — haben, wohl aber eine u. U. erhebliche Abweichung von der Grundfrequenz. Die einfachste Erklärung

[1]) E. Fues u. H. Ludloff, Berl. Ber. 1935. — [2]) E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934; L. Bergmann, Ann. d. Phys. **21**, 533, 1935.

hierfür ist, daß für die Grundschwingung die Randbedingungen von entscheidender Bedeutung sind, die hohen Harmonischen sich aber asymptotisch dem Grenzwert für das unendlich ausgedehnte Medium nähern, wobei dieser Grenzwert schon relativ früh erreicht wird. Auch bei Erregung der Längsschwingungen in einem Quarzblock von $30 \times 30 \times 15\,\mathrm{mm}^3$ wurde zwischen der 66. und der 110. Harmonischen nur eine Abweichung von $1^0/_{00}$ beobachtet[1]); da aber die Frequenz jeder Harmonischen nur mit einer Genauigkeit von $0{,}6^0/_{00}$ bestimmt wurde, lag diese Abweichung noch innerhalb der Fehlergrenze. Wenn diese Ergebnisse auch in einem anisotropen Medium gewonnen wurden, so wird man doch im isotropen Medium analoge Verhältnisse erwarten dürfen; d. h. aber ein Zutreffen der Annahme für die hohen Harmonischen eines Körpers, dessen Ausmaße in jeder Richtung groß gegenüber der Wellenlänge sind, und zwar mit einer Sicherheit von etwa $1^0/_{00}$.

Da man also erwarten darf, daß die Annäherung, mit welcher die erwähnte Annahme für höhere Harmonische zutrifft, hinreichend groß ist, um eine größere Meßgenauigkeit zu rechtfertigen, als bisher für die Ausmessung der Beugungsspektren erzielt wurde, erschien es lohnend, die höhere Genauigkeit der direkten Messung der Ultraschallwellenlängen zur Bestimmung der elastischen Konstanten des Glases auszunutzen. Aus neuen von K. H. Hoesch ausgeführten Messungen der verschiedenen Streifenabstände bei Beobachtung in polarisiertem und natürlichem Licht, bei welcher die Frequenz auf $0{,}6^0/_{00}$ bestimmt wurde, wurden die dynamischen elastischen Konstanten eines schwingenden Glasblocks von $26{,}02 \times 28{,}10 \times 30{,}12\,\mathrm{mm}^3$ bestimmt; wobei angenommen wurde, daß erstens die nur im polarisierten Licht beobachtbaren Streifen den Knotenlinien einer reinen Transversalwelle entsprachen und daß zweitens die Gleichungen für die transversalen und longitudinalen elastischen Wellen in einem allseitig unendlich ausgedehnten Medium auf die vorliegenden Versuchsbedingungen mit hinreichender Genauigkeit angewendet werden dürften. Der statische Elastizitätsmodul sollte nach den Angaben von Schott u. Gen. $E = 7471\,\mathrm{kg \cdot mm^{-2}}$ sein; während aus den Messungen, z. B. bei 4894 kHz, $E = 7531\,\mathrm{kg \cdot mm^{-2}}$ berechnet wurde, also ein — wie theoretisch zu erwarten — etwas höherer Wert. Die Absolutgenauigkeit dieser vorläufigen Messung war (bei vorsichtiger Schätzung) besser als 0,5%; doch lassen sich viel höhere Genauigkeiten erreichen, worüber demnächst berichtet werden wird. Die Poissonsche Konstante ergab sich zu 0,2072,

[1]) E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **23**, 511, 1935.

der Torsionsmodul zu 3119 kg · mm^{-2}. Die Übereinstimmung der Werte ist so gut, daß beide Annahmen gerechtfertigt erscheinen. Auch in anderen Gläsern wurden sehr präzise Werte der elastischen Konstanten gefunden.

Es soll jetzt durch systematische Untersuchungen geklärt werden, von welchem Verhältnis $\frac{\text{Kantenlänge}}{\text{Schallwellenlänge}}$ an die Benutzung der Gleichungen für das allseitig unendlich ausgedehnte Medium zulässig ist. Ferner sollen durch Messungen in Glasstäben einige naheliegende Probleme geklärt werden. Die Tatsache, daß in Würfeln selbst bei Frequenzen von mehreren Tausend kHz Transversal- und Longitudinalwellen ihren Werten für den Fall des unendlich ausgedehnten Mediums zustreben, läßt die für Stäbe verschiedentlich aufgestellte Vermutung, daß es für sehr hohe Frequenzen nur *eine* Ausbreitungsgeschwindigkeit gebe, nämlich diejenige der Transversalwellen im allseitig unendlich ausgdehnten Medium, als äußerst fraglich erscheinen. Auch der Gültigkeitsbereich der Rayleighschen Dickenkorrektion dürfte sich jetzt genau feststellen lassen. Der große Vorteil der neuen Methode bei solchen Untersuchungen besteht in der Möglichkeit der einwandfreien Unterscheidung zwischen Transversal- und Longitudinalwellen. Die größe Genauigkeit der Methode läßt erwarten, daß jetzt auch feinere Einzelheiten untersucht werden können, als früher möglich war.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung, Juli 1935.

Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Stark-Effekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs“ [1]).

Von **W. Rave** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Juli 1935.)

In der zitierten Arbeit wurde der Stark-Effekt im Bandenspektrum des Wasserstoffs für eine Reihe von Linien in Feldern bis zu 664 kV/cm gemessen. Dabei zeigten die gemessenen Linien Verschiebungen und zum Teil Aufspaltungen, die aus der Beeinflussung der Molekülterme durch das äußere Feld resultieren.

Die Fig. 6 dieser Arbeit, die die Lage der Rotationsterme wiedergibt, enthält bedauerlicherweise einen Fehler[2]), da die P-Linien und R-Linien in

[1]) W. Rave, ZS. f. Phys. **94**, 72, 1935. — [2]) Den Hinweis auf diesen Fehler verdanke ich Herrn Dr. Lochte-Holtgreven.

der Zeichnung miteinander verwechselt wurden. In richtiger Wiedergabe erhält man an Stelle der dortigen Fig. 6 folgendes Bild:

Dieses Bild unterscheidet sich von der früheren Darstellung dadurch, daß Linien, die dort einen gemeinsamen *unteren* Term hatten, tatsächlich denselben *oberen* Term haben und umgekehrt. Links in Fig. 1 sind nun Gruppen von Linien zusammengestellt, die jeweils gleiches Endniveau haben. Ihre Verschiebungen im Felde sind von ganz verschiedener Größe und deuten daher auf eine Beeinflussung des oberen Termes. Rechts in der Zeichnung sind Gruppen von Übergängen zusammengefaßt, die vom gleichen oberen Term ausgehen. Für diese Liniengruppen sind die Verschiebungen im wesentlichen jeweils gleich. Der untere Term bleibt also im Felde fast unbeeinflußt. Aus der Arbeit ergibt sich daher, daß durch ein äußeres elektrisches Feld im wesentlichen der obere $3\,^3\Pi$-Term der Fulcher-Banden beeinflußt wird, während die Beeinflussung des unteren $2\,^3\Sigma$-Termes nicht nachweisbar ist.

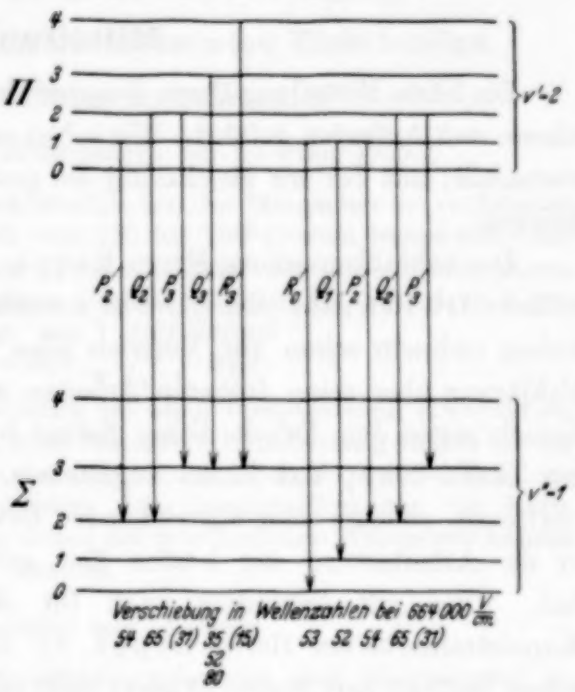


Fig. 1. H_2-Bande $2 \rightarrow 1$.

Inzwischen ist die experimentelle Erforschung des Stark-Effektes im H_2-Spektrum durch eine Arbeit von Snell[1]) weitergeführt worden, der eine Messung von etwa 350 Linien derselben Spektralgegend bei Feldstärken bis zu 90 kV/cm durchgeführt hat. Beim Vergleich beider Arbeiten zeigt sich, daß die lichtstarke Lo-Surdo-Methode eine Trennung und gleichzeitige Aufnahme der π- und σ-Komponenten ermöglicht und hierin der Methode des äußeren Feldes überlegen ist. Ein Nachteil der Lo-Surdo-Methode liegt jedoch in der geringeren Feldstärke, die z. B. die Linie 5432,82 Å nur in zwei π-Komponenten zerlegt, während bei höheren Feldern eine Aufspaltung in drei π-Komponenten erfolgt.

Im übrigen stimmen die Snellschen Messungen mit den für kleine Feldstärken extrapolierten Resultaten meiner Arbeit überein, insbesondere auch hinsichtlich der Violettverschiebung der Linien des $3\,^3\Delta \rightarrow 2\,^3\Pi$-Überganges, die in meiner Arbeit als unklassifiziert aufgeführt sind.

[1]) H. Snell, Trans. Roy. Soc. (A) **234**, 115, 1935.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Mitteilung.

Die letzte Mitteilung Herrn Rupps[1]) hat zu verschiedenen Mißverständnissen und Anfragen geführt. Wir sehen uns daher zu folgender Erklärung veranlaßt, mit der wir gleichzeitig die ganze Angelegenheit zum Abschluß bringen:

Der Schlußbemerkung Herrn Rupps: „Es besteht keine Veranlassung, frühere Arbeiten ganz oder teilweise zurückzuziehen", stimmen wir nicht zu, haben vielmehr schon vor Monaten alles versucht, ihn zu einer kritischen Erklärung über seine früheren Arbeiten zu veranlassen. Von einem Einspruch gegen den Druck dieses Satzes haben wir jedoch abgesehen, da wir Herrn Rupp das Recht zugestehen müssen, seinen Standpunkt zu vertreten, solange kein ausreichendes Beweismaterial dafür vorliegt, daß er die Arbeitsweise der letzten Zeit schon vor Ende 1932 angewandt hat. Dies gilt besonders auch für die immer wieder diskutierten Kanalstrahlarbeiten Herrn Rupps, die übrigens in der Hauptsache vor seiner Berliner Zeit liegen. Anders steht es mit der immer wiederkehrenden Frage, ob wir noch weiter die Verantwortung für die früheren Arbeiten Herrn Rupps aus unserem Institut übernehmen können. Diese Frage müssen wir nach sorgfältiger Abwägung aller Erfahrungen, die wir (C. Ramsauer, A. Glaser, E. Brüche, R. Kollath) betreffs der Arbeitsweise Herrn Rupps gemacht haben, verneinen.

Die positive oder negative Entscheidung über die früheren Arbeiten Herrn Rupps einschließlich der Arbeiten vor seiner Berliner Zeit kann nach unserer Ansicht nur durch den Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren oder durch experimentelle Nachprüfung herbeigeführt werden, wobei letztere naturgemäß nur in Einzelfällen in Frage kommt. In Berlin wiederholen wir zur Zeit diejenigen Untersuchungen Herrn Rupps, welche wir für die wichtigsten seiner Berliner Tätigkeit halten, nämlich die Untersuchungen über die Polarisation der Elektronen. —

Eine Sonderstellung nehmen die 19 Arbeiten ein, die Herr Rupp mit anderen Autoren zusammen veröffentlicht hat. Hier wird der Partner, je nach Art der Zusammenarbeit, beurteilen können, ob Zweifel an den Ergebnissen ausgeschlossen oder möglich sind.

Berlin-Reinickendorf, den 17. August 1935. Carl Ramsauer.

[1]) ZS. f. Phys. **95**, 801, 1935.

Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge [1]).

I. Einkornrekristallisation an verformten Einkristallen.

Von **Horst Guido Müller** in Halle a. d. S.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Durch Untersuchung der Einkornrekristallisation des Steinsalzes an verformten Einkristallen im Temperaturbereich von 270 bis 790° C wird festgestellt, daß das Temperaturgesetz der mittleren Geschwindigkeit des unsichtbaren Kornwachstums, sowie der zeitunabhängigen Geschwindigkeit des sichtbaren Kornwachstums durch eine zweigliedrige van 't Hoff-Formel

$$v = A_1 \cdot e^{-B_1/T} + A_2 \cdot e^{-B_2/T}$$

wiedergegeben wird, so daß grundsätzlich bei allen Temperaturen Kornbildung und Kornwachstum möglich sind. Eine besondere Keimbildung findet bei der Rekristallisation nicht statt, die „Keimstelle" kann durch thermische Erholung oder Fremdatome beeinträchtigt werden. Die Gesetzmäßigkeiten des Kornwachstums stimmen im übrigen mit denen des gewöhnlichen Kristallwachstums überein.

§ 1. Einleitung und Aufgabe.

Die bisherigen Rekristallisationsuntersuchungen sind überwiegend an *vielkristallinen* Körpern ausgeführt worden und betreffen im allgemeinen vielkristalline Rekristallisationsprodukte, deren empirische Gesetzmäßigkeiten in „Rekristallisationsdiagrammen" zusammengefaßt werden. Als weitere Erschwerung für das Verständnis der Rekristallisationsvorgänge kommt hinzu, daß *die Wachstumsgeschwindigkeiten der Einzelkörner im allgemeinen mit der Zeit abnehmen*, was zum Teil chemischen Beimengungen (Tammannsche „Zwischensubstanzen"), zum Teil dem Einfluß thermischer Erholung zugeschrieben wird. *Zeitunabhängige Kornwachstumsgeschwindigkeiten* sind bisher lediglich für *eine* Versuchstemperatur bei reinstem Aluminium festgestellt [2]), sowie an natürlichen Steinsalzkristallen im „Tief"-temperaturintervall von 20 bis 300° C [3]). Während das bei Steinsalz angewandte Beobachtungsverfahren (Färbungsänderungen unter fortgesetzter Radiumbestrahlung) eine kontinuierliche Verfolgung des Kornwachstums ermöglichte, ist man bei den undurchsichtigen Metallen auf wiederholtes Anschleifen und Ätzen der Oberfläche der Rekristallisationsprobe zur Bestimmung der Kornwachstumsgeschwindigkeit angewiesen, wodurch das

[1]) Hallesche Dissertation. — [2]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **60**, 464, 1930; siehe auch M. Kornfeld u. W. Pawlow, Phys. ZS. d. Sow.-Union **6**, 537, 1934. — [3]) K. Przibram, ZS. f. Phys. **67**, 89, 1931; Wien. Ber. **142** [2a], 251, 1933; die obere Grenze des untersuchten Temperaturintervalls wird durch die angewandte Versuchsmethodik bedingt.

Verfahren außerordentlich mühsam und zeitraubend wird. Da vielfach die Meinung verbreitet ist, daß für den Eintritt der Rekristallisation die Überschreitung einer bestimmten Temperaturschwelle erforderlich sei, beinhaltet dieses Versuchsverfahren im übrigen die interessante Feststellung, daß die Wachstumsfähigkeit einmal entstandener Rekristallisationskörner durch vorübergehende Abkühlung *unter* die „Temperaturschwelle" der Rekristallisation nicht beeinträchtigt wird.

Zur Klärung der Natur der Rekristallisationsvorgänge wird in der nachfolgenden Arbeit die Untersuchung des *Einkorn*wachstums an *ein*kristallinem Ausgangsmaterial angestellt. Wir haben für diese Untersuchungen *Steinsalz* gewählt, weil daran bei genügender chemischer Reinheit *zeitunabhängige Kornwachstumsgeschwindigkeiten* anzunehmen waren und weil auch seine sonstigen Eigenschaften wesentliche Vorteile bieten. Wegen der Durchsichtigkeit des Steinsalzes *kann das Wachstum des Rekristallisationskornes bei allen Temperaturen im durchfallenden Lichte fortlaufend beobachtet werden.* Die vorzügliche Würfelspaltbarkeit läßt die Richtungseinstellung des neuen in bezug auf das alte Korn durch Anspalten einer Würfelebene erkennen und erspart die zeitraubende röntgenographische Orientierungsbestimmung jeder einzelnen Probe. Der absichtliche und optisch verfolgbare Einbau von Fremdstoffen in künstlich hergestellte Steinsalzkristalle erlaubt ein näheres Studium des Einflusses der Verunreinigungen auf die Rekristallisationserscheinungen. Endlich ist das Steinsalz der in seinen strukturempfindlichen und strukturunempfindlichen Eigenschaften am besten erforschte Kristall.

Da nichtmetallische Kristalle und Metallkristalle in bezug auf Kristallwachstum, Festigkeitseigenschaften und andere strukturempfindliche Eigenschaften weitgehend miteinander übereinstimmen[1]), kann das Steinsalz hier auch als *Modellsubstanz für die Metalle* betrachtet werden[2]), an denen eine ausreichende Klärung der Rekristallisationsvorgänge wegen der Schwierigkeiten kontinuierlicher Beobachtung bisher nicht gelungen ist. Die Vergleichbarkeit des Steinsalzes mit den Metallen wird durch Untersuchungen an vielkristallinen Preßkörpern besonders überprüft, worüber im dritten Teil dieser Arbeit berichtet wird[3]). Man darf somit hoffen, daß den im folgenden an dem Modellstoff Steinsalz gewonnenen Erkenntnissen über die Natur der Rekristallisationsvorgänge *allgemeine Gültigkeit* zukommt.

---

[1]) A. Smekal, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Kap. 5, 1933. — [2]) A. Smekal, ZS. f. Metallkde. **26**, 220, 1934. — [3]) H. G. Müller, ZS. f. Phys. **96**, 321, 1935.

§ 2. Messung der Kornwachstumsgeschwindigkeit.

Zur Untersuchung der Rekristallisation durch Einkornwachstum in einkristallinem Ausgangsmaterial dienten Würfelspaltkörper, die teils aus natürlichem, optisch vollkommenem Halleiner Material, teils aus der Grundkristallschicht[1]) von synthetischen Kristallen hergestellt waren. Das Ausgangsmaterial der Schmelzflußkristalle war reinstes NaCl mit Analysenschein[2]) der Firma de Haen Nr. 196 sowie der Firma Kahlbaum ohne besondere Fabrikationsnummer. Die Abmessungen der Spaltkörper wurden stets übereinstimmend zu 5×5 mm^2 Querschnitt und 6 mm Höhe gewählt. Die plastische Verformung der Kristalle erfolgte in einem elektrischen Ofen zwischen zwei sorgfältig plangeschliffenen und polierten Porzellanplatten senkrecht zur Würfelebene; die Temperatur des Kristalls war auf $\pm 0{,}2^0$ C konstant. Die Belastungssteigerung erfolgte kontinuierlich mittels Hebelübersetzung und Schwimmer. Die Dauer der Höchstbelastung wurde einheitlich auf 6 Sekunden festgelegt. Die plastischen Verformungen wurden nach Möglichkeit innerhalb solcher Grenzen variiert, daß bei der nachfolgenden Temperung Einkristallwachstum auftrat. Das neue Korn erscheint fast ausnahmslos in der Nähe einer Ecke des verformten Einkristalls.

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit der neugebildeten Kristallkörner wurde innerhalb eines Temperaturintervalls von 270 bis 790° C untersucht. Die Beobachtungsmethode beruht darauf, *daß der verformte Kristall und das neuentstandene Rekristallisationskorn verschiedene Lichtdurchlässigkeiten besitzen*, so daß die Verschiebung der Grenze zwischen altem und neuem Korn bei allen Temperaturen mikroskopisch verfolgt und gemessen werden kann. Bei höheren Temperaturen wurde diese Beobachtungsweise[3]) noch durch den Umstand unterstützt, daß die abweichende Orientierung des neuen Kornes auf seiner Oberfläche die *Entstehung deutlich veränderter Verdampfungsfiguren* zur Folge hat (Fig. 1). Die Umbildung der Verdampfungsfiguren bleibt selbst bei den höchsten Wachstumsgeschwindigkeiten nicht hinter der wandernden Korngrenze zurück, so daß die Abdampfgeschwindigkeit an oberflächlichen Störungsstellen gelegener Teilchen stets größer als die gefundenen Wachstumsgeschwindigkeiten war.

---

[1]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932. — [2]) Der Analysenschein ist bei Edner (a. a. O.) in Tabelle 1 wiedergegeben. — [3]) Im durchfallenden Licht zwischen gekreuzten Nicols angestellte Beobachtungen, bei denen die rote Temperaturstrahlung der Rekristallisationsprobe weggefiltert war, konnte längs der Korngrenze keine Veränderung der Aufhellung festgestellt werden.

Zur Messung der Verschiebungsgeschwindigkeit der Korngrenze wurde die Rekristallisationsprobe in einen horizontalen elektrischen Röhrenofen von 3,5 cm Länge gebracht und senkrecht zu einer Würfelebene des ursprünglichen Spaltkörpers und zugleich senkrecht zu dessen Verformungsrichtung in durchfallendem Lichte bei 350facher Vergrößerung beobachtet. Der mit fließendem Wasser gekühlte Tubus des Mikroskopes wurde an den

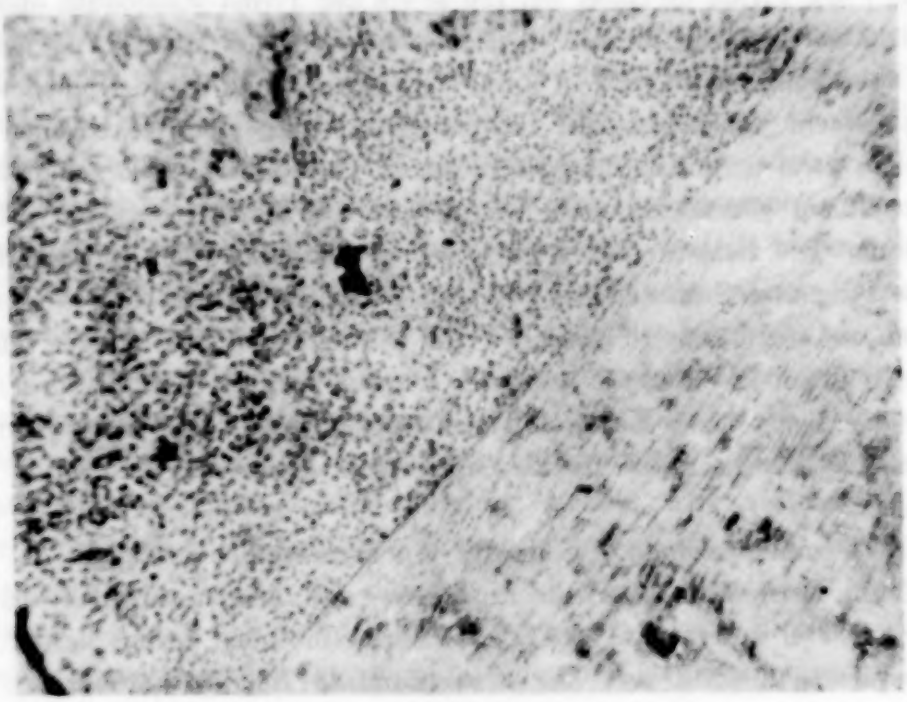


Fig. 1. Verdampfungsfiguren eines bei 720° C teilweise rekristallisierten synthetischen Steinsalzkristalles; rechts rekristallisiertes, links altes Korn (350fach vergrößert).

Kristall auf etwa 6,5 mm herangebracht; er konnte in vertikaler Richtung, der Ofen dagegen horizontal mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 mm verschoben werden, so daß jede beliebige Stelle des Kristalls einstellbar und die Korngrenzenverschiebung in beliebiger Richtung mit derselben Genauigkeit meßbar war. Zur Zeitmessung diente eine Präzisionsstoppuhr mit einer Ablesegenauigkeit von $^1/_{50}$ Sekunde. Der Ofen besaß eine möglichst geringe Wärmekapazität, so daß es in jedem Falle gelang, die Versuchstemperatur der eingesetzten Probe mit Hilfe eines anliegenden Pt-PtRh-Thermoelementes binnen zwei Minuten einzustellen. Der Temperaturabfall im Innern des Kristalls betrug für alle Versuchstemperaturen weniger als 2° C. Eine bessere Temperaturkonstanz konnte wegen der beiden seitlichen Öffnungen des Ofens nicht erreicht werden. Eine Verschließung der Öffnungen durch Quarzfenster ergab keine Vorteile.

Die *Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung* wurde stets parallel zu einer lotrechten Würfelkante der verformten Kristallprobe gemessen durch die in bestimmten Zeiten zurückgelegten Wege. Sie erwies sich bei genügend reinen Kristallen *als von der Zeit unabhängig*. Nach dem Versuch wurde die Richtungseinstellung des neuen in bezug auf das alte Korn durch Anspalten einer Würfelebene der abgekühlten Probe in Zimmertemperatur bestimmt[1]) und der gemessene *Geschwindigkeitswert auf die Richtung senkrecht zur Würfelebene des neuen Kornes umgerechnet*. Die so ermittelte „Wachstumsgeschwindigkeit" des neuentstehenden Einkristalls ist von der willkürlich gewählten Meßrichtung parallel zu einer Würfelkante des alten Kornes innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 4\%$ unabhängig, wie

Fig. 2. Zeitunabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit eines Kahlbaum-Schmelzflußkristalls bei 570° C, der durch 1200 g/mm² bei 400° C plastisch verformt wurde.

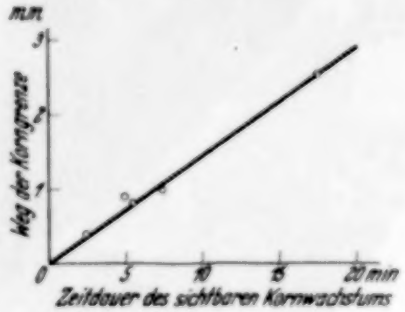


Fig. 3. Streuung der Geschwindigkeitswerte verschiedener Kahlbaum-Schmelzflußkristalle für Rekristallisation bei 570° C (Verformungsdaten: 1200 g/mm² bei 400° C).

durch verschiedene Kontrollversuche bestätigt wurde. Da die Geschwindigkeitsmessung auf $\pm 1\%$ möglich war, ist die Hauptfehlerquelle in den trotz dauernden Regulierens unvermeidlichen Temperaturschwankungen der kleinen Ofenkapazität zu erblicken. Die Unterschiede der mittleren Wachstumsgeschwindigkeiten von *verschiedenen*, völlig gleich behandelten Rekristallisationsproben waren zuweilen größer als die Fehlergrenze der Einzelmittel, steigen jedoch nur selten über $\pm 10\%$. Als Ursachen sind vor allem geringe Verformungsunterschiede anzusehen. Ein Beispiel für die Meßgenauigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit am Einzelkristall gibt Fig. 2. Unter vergleichbaren Umständen angestellte Messungen an verschiedenen Kristallen sind in Fig. 3 dargestellt.

[1]) Die relative Häufigkeit der Winkel zwischen einer Würfelkante des neuen Kornes und der zu der Druckrichtung parallelen Würfelkante des alten Kornes war merklich *unabhängig vom Verformungsgrad, von der Verformungstemperatur und Rekristallisationstemperatur*. Winkel zwischen 20 und 45° traten etwa gleichhäufig auf, jene zwischen 0 und 20° mit etwa linear ansteigender Häufigkeit. Der Winkel 0° wurde nur selten gefunden. Parallelstellung der beiden Gitter ist *niemals* beobachtet worden.

§ 3. Temperaturgesetz der Wachstumsgeschwindigkeit des Rekristallisationskornes.

Das neuentstandene Kristallkorn ist für Rekristallisationstemperaturen unterhalb einer bestimmten Temperaturschwelle, die für alle untersuchten

Fig. 4.

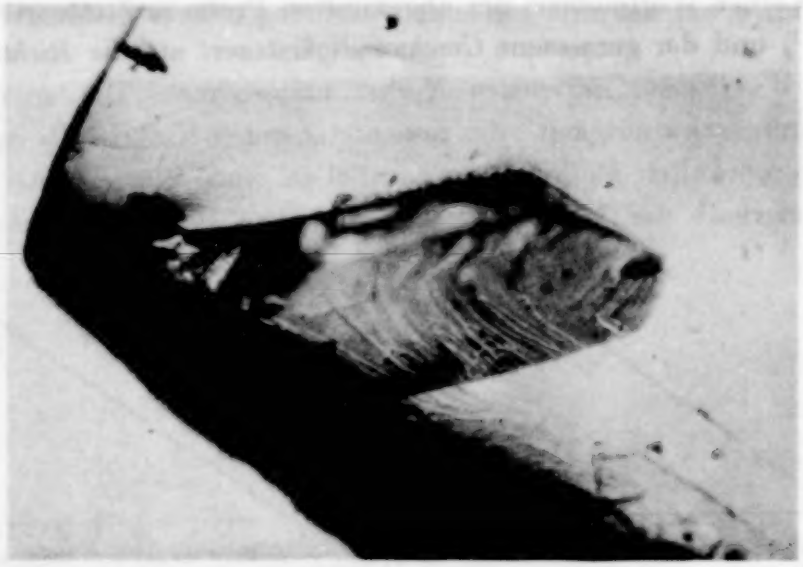


Fig. 5.

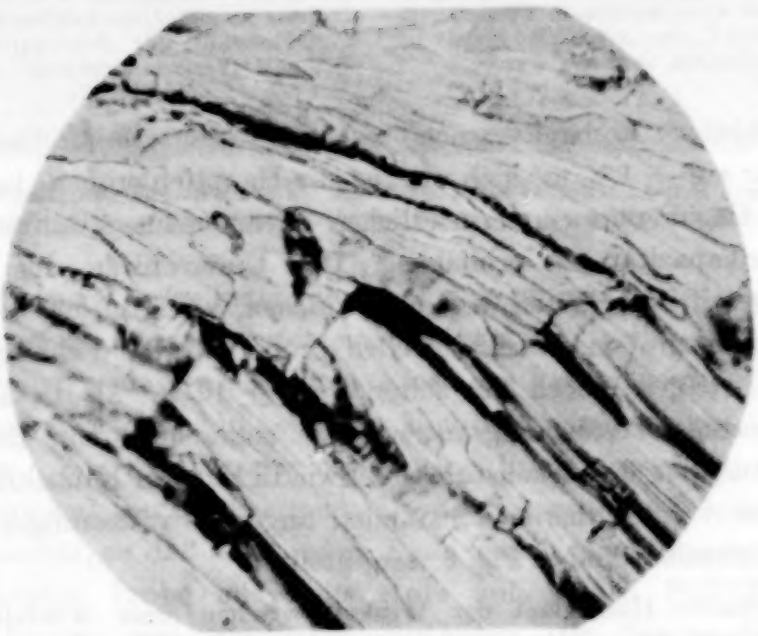


Fig. 4 und 5. Durch merklich ebene Würfelflächen begrenzte Rekristallisationskörner, die (Fig. 4) bei 320° C (50fach vergrößert) bzw. (Fig. 5) bei 420° C (125fach vergrößert) ausgewachsen sind.

Verformungsgrade bei natürlichem und synthetischem Material zwischen 400 und 500° C gelegen ist, *ebenflächig begrenzt*. Die wachsenden Grenz-

flächen sind dabei *Würfelebenen* des Rekristallisationskornes (Fig. 4 und 5). Bei höheren Rekristallisationstemperaturen dagegen schieben sich unregel-

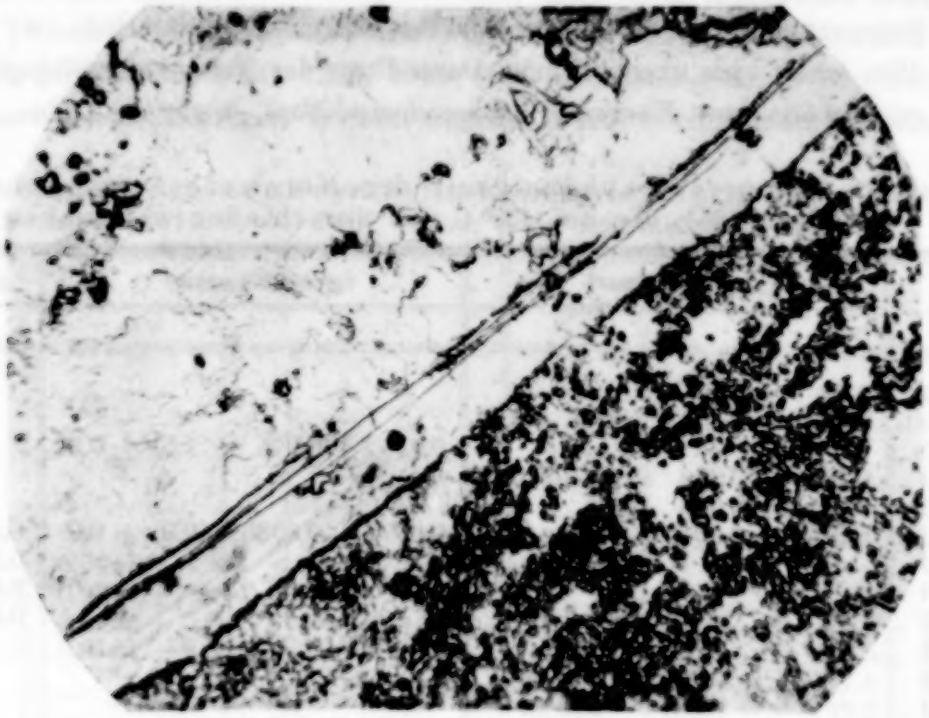


Fig. 6. Abschnittsweise sprungartiges Kornwachstum an einem bei 770° C rekristallisierten natürlichen Steinsalzkristall (500fach vergrößert); rechts rekristallisiertes, links altes Korn.

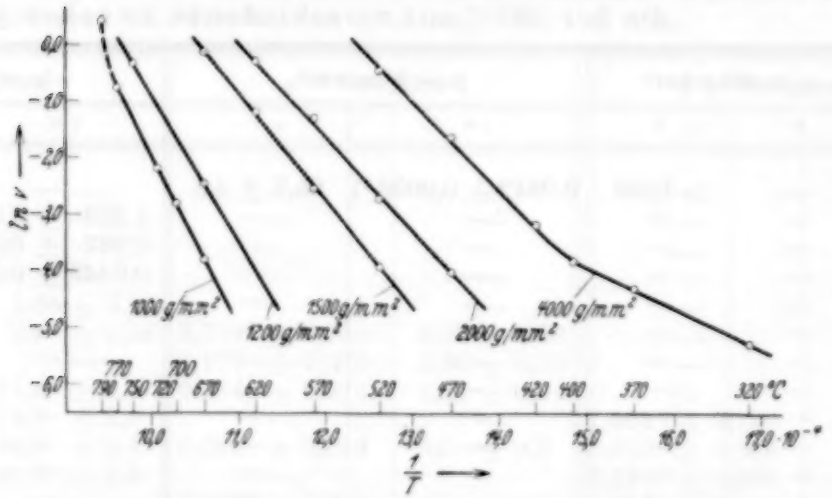


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit synthetischer Steinsalzkristalle (de Haen 196), die bei 400° C mit verschieden hohen Druckspannungen senkrecht zur Würfelebene verformt worden waren.

mäßig geformte Korngrenzen vor (Fig. 1). *Die Verschiebung der Korngrenze ist in tieferen Temperaturen stetig, bei höheren Temperaturen abschnitts-*

weise sprungartig. Die Sprungweiten können bei 770° C bis zu 20 bis 30 μ betragen (Fig. 6) und sind vom Reinheitsgrad des Kristallmaterials abhängig. Bei natürlichem Material sind sie den Verteilungsunterschieden der Beimengungen gemäß größer als bei Schmelzflußkristallen.

Man erhält eine übersichtliche Darstellung der *Temperaturabhängigkeit der zeitunabhängigen Kornwachstumsgeschwindigkeit,* wenn man den Log-

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit v u de Haen 196), die bei 400° C mit verschiedenen Drucken p senkrecht z

°C	p = 1000 g/mm²		p = 1200 g/mm²		p = 1500 g/mm²
	v	t	v	t	v
790	1,52 ± 0,21	—	—	—	—
770	0,454 ± 0,043	2,42 ± 0,33	—	—	—
750	—	—	0,716 ± 0,075	1,51 ± 0,32	—
720	0,115 ± 0,028	10,81 ± 0,96	—	—	—
700	0,061 ± 0,008	17,3 ± 1,5	—	—	—
670	0,0224 ± 0,0015	—	0,0941 ± 0,0085	10,0 ± 0,9	0,893 ± 0,052
620	—	—	—	—	0,315 ± 0,013
570	—	—	—	—	0,0778 ± 0,0055
520	—	—	—	—	0,0196 ± 0,0011
470	—	—	—	—	—
420	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	—
370	—	—	—	—	—
320	—	—	—	—	—

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit v u die bei 400° C mit verschiedenen Drucken p senkrecht zur

°C	p = 650 g/mm²		p = 700 g/mm²		p = 800 g/mm²	
	v	t	v	t	v	t
770	—	> 1500	0,0512 ± 0,0038 [1])	25,7 ± 4,3	—	—
720	—	—	—	—	1,228 ± 0,088	0,75 ± 0,06
670	—	—	—	—	0,267 ± 0,014	4,5 ± 0,24
620	—	—	—	—	0,0449 ± 0,0029	29,1 ± 2,3
590	—	—	—	—	—	—
570	—	—	—	—	—	—
540	—	—	—	—	—	—
520	—	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—
470	—	—	—	—	—	—
450	—	—	—	—	—	—
420	—	—	—	—	—	—
370	—	—	—	—	—	—
320	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—

[1]) Die Konstanz dieser Wachstumsgeschwindigkeit (Mittel aus vier Kristallen) Fehlen jeglichen Erholungseffektes festgestellt.

arithmus der Wachstumsgeschwindigkeit v als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T aufträgt. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe an synthetischen Steinsalzkristallen (Material 196 von de Haen) sind in Fig. 7 und Tabelle 1 wiedergegeben. Es wurden der Reihe nach Kristalle bei 400° C gepreßt mit 1000, 1200, 1500, 2000 und 4000 g/mm². Die Kurven zeigen einen geradlinigen Verlauf, unterhalb 400° C ergibt sich ein Knick,

v und der Kornbildungsdauer t an synthetischen Steinsalzkristallen (Material ht zur Würfelebene verformt worden waren (v in mm/min; t in min).

	$p = 1500$ g/mm²		$p = 2000$ g/mm²		$p = 4000$ g/mm²	
	t	v	t	v	t
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
2	1,10 ± 0,15	—	—	—	—
3	3,25 ± 0,27	0,741 ± 0,084	1,175 ± 0,14	—	—
55	12,58 ± 0,58	0,271 ± 0,040	3,54 ± 0,33	—	—
11	51,08 ± 2,37	0,0652 ± 0,0021	14,675 ± 0,35	0,637 ± 0,027	1,0 ± 0,1
	—	0,0183 ± 0,0011	52,0 ± 2,0	0,198 ± 0,010	3,5 ± 0,3
	—	—	—	0,0422 ± 0,001 8	17,6 ± 0,8
	—	—	—	0,0216 ± 0,001 8	27,5 ± 0,8
	—	—	—	0,0140 ± 0,000 5	55,5 ± 1,2
	—	—	—	0,0051 3 ± 0,000 24	143,0 ± 3,6

v und der Kornbildungsdauer t an natürlichen Steinsalzkristallen aus Hallein, ur Würfelebene verformt worden waren (v in mm/min; t in min).

	$p = 1000$ g/mm²		$p = 1200$ g/mm²		$p = 1500$ g/mm²	
	v	t	v	t	v	t
	—	—	—	—	—	—
06	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—
3	2,071 ± 0,226	—	—	—	—	—
	0,978 ± 0,094	1,35 ± 0,12	—	—	—	—
	0,485 ± 0,040	2,5 ± 0,23	2,719 ± 0,230	0,36 ± 0,08	—	—
	—	—	1,177 ± 0,070	0,80 ± 0,09	—	—
	0,104 ± 0,007	14,5 ± 1,4	0,764 ± 0,074	1,52 ± 0,24	—	—
	0,0419 ± 0,0042	24,7 ± 2,0	—	—	1,602 ± 0,190	—
	0,0237 ± 0,0019	39,5 ± 3,4	0,258 ± 0,010	6,0 ± 0,3	0,910 ± 0,069	—
	0,0165 ± 0,0015	56,2 ± 2,5	—	—	0,491 ± 0,029	—
	—	—	0,1028 ± 0,0071	15,2 ± 1,0	0,254 ± 0,012	—
	—	—	0,0349 ± 0,0027	47,9 ± 1,9	0,0847 ± 0,0055	6,5 ± 0,8
	—	—	—	—	0,0292 ± 0,0008	19,3 ± 1,3
	—	—	—	—	0,0098 ± 0,0010	58,6 ± 7,2

len) wurde 1 Stunde hindurch überprüft und trotz der hohen Versuchstemperatur das

an den ein Geradenstück geringerer Neigung anschließt. Die Neigung der Geraden nimmt mit wachsendem Verformungsgrade ab. Fig. 8 läßt erkennen, daß *der qualitative Verlauf des Temperaturgesetzes der Wachstums-*

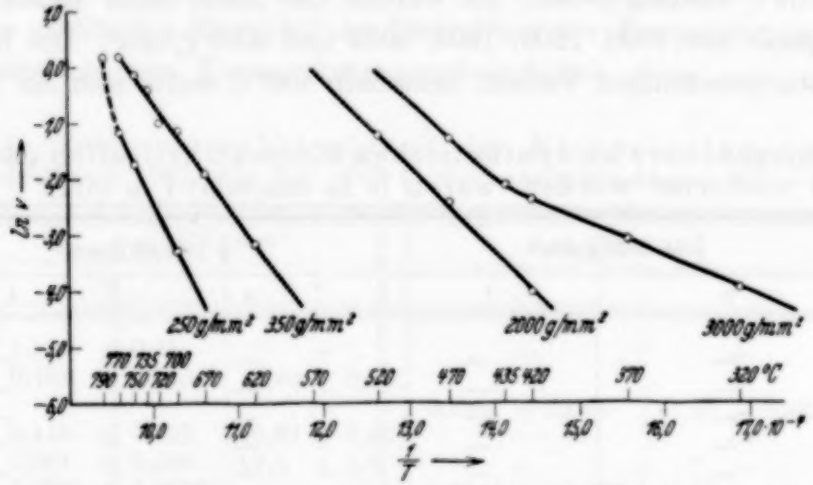


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit synthetischer Steinsalzkristalle (de Haen 196), die bei 500° C mit 2000 bzw. 3000 g/mm², bei 770° C mit 250 bzw. 350 g/mm² senkrecht zur Würfelebene verformt worden waren.

geschwindigkeit unabhängig von der Verformungstemperatur der Rekristallisationsprobe ist, die hier zu 500 und 770° C gewählt ist. Die Versuchsreihen an natürlichen Kristallen (Fig. 9 und Tabelle 2) spiegeln den gleichen Sach-

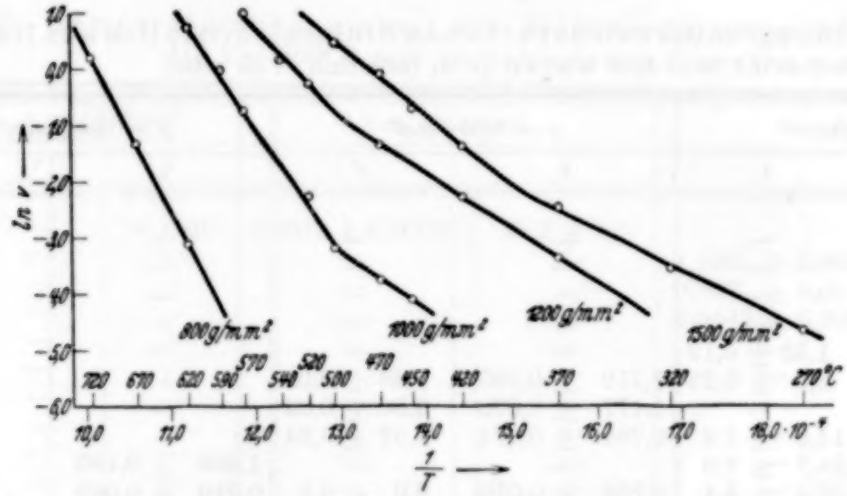


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit natürlicher Steinsalzkristalle aus Hallein, die bei 400° C verschiedenen Drucken senkrecht zur Würfelebene ausgesetzt waren.

verhalt wieder. Die Lage der Knickstellen ist auch hier in dem Temperaturintervall von 400 bis 500° C gelegen und dabei für stärker geneigte Geradenstücke, d. h. für schwächere Verformungen gegen höhere Temperaturen

verschoben. Gegenüber gleichartig behandelten Schmelzflußkristallen erhält man bei diesen natürlichen Kristallen erheblich größere Geschwindigkeitswerte (Fig. 10).

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit v stimmt mit jener der elektrischen Ionenleitfähigkeit k bzw. der damit gleichbedeuten-

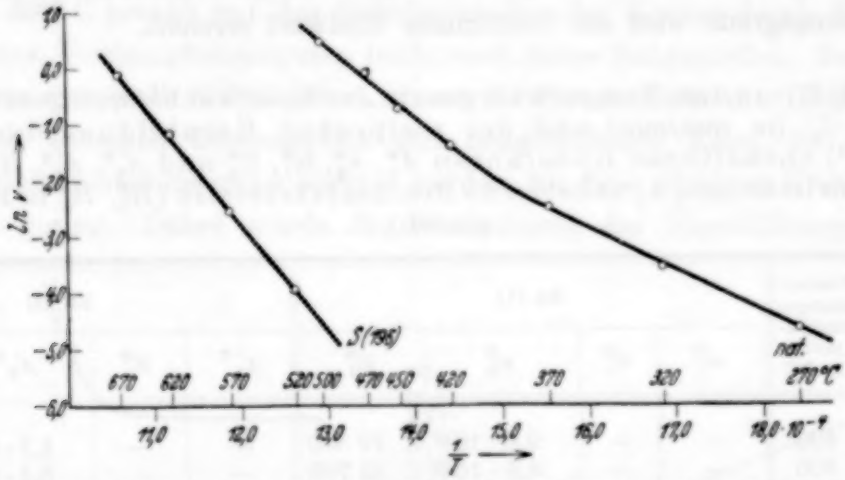


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit gleichartig behandelter natürlicher (nat.) und synthetischer [S (196)] Steinsalzkristalle; (Verformungsdaten: 1500 g/mm² bei 400° C).

den Selbstdiffusion qualitativ überein[1]). Danach kann vermutet werden, daß es sich bei dem Wachstum des rekristallisierten Kornes um einen *diffusionsartigen* Vorgang handelt und daß das *Temperaturgesetz* die gleiche Gestalt wie für das Ionenleitvermögen besitzt. Tatsächlich hat sich gezeigt, daß die Wiedergabe der Versuchsergebnisse durch die Formel

$$v = A_1 \cdot e^{-B_1/T} + A_2 \cdot e^{-B_2/T} \qquad (1)$$

gelingt, wobei $A_1 \ll A_2$, $B_1 < B_2$ und A_1, A_2, B_1, B_2 Konstante sind[2]). Die Werte dieser Konstanten sind *vom Verformungsgrade der Rekristallisationsprobe abhängig.*

Da das Tieftemperaturglied von (1) nur bei einem Teil der Messungen erfaßt werden konnte, sind zur Wiedergabe aller Meßergebnisse in der Tabelle 3 an Stelle der wahren Konstanten A_1, A_2, B_1, B_2 die Konstanten A_1^*, A_2^*, B_1^*, B_2^* mitgeteilt, die man erhält, wenn man die geradlinigen Teile

[1]) A. Smekal, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 18. — [2]) Die für 790° C stark erhöht gefundenen Werte der Kornwachstumsgeschwindigkeit (siehe Fig. 7 und 8) entsprechen dem bekannten Anstieg der elektrischen Ionenleitfähigkeit des Steinsalzes bei höchsten Temperaturen und dürften wie dort auf die Mitwirkung eutektischer Schmelzen zurückzuführen sein; sie wurden daher in der Formel des Temperaturgesetzes der Kornwachstumsgeschwindigkeit unberücksichtigt gelassen.

der logarithmischen Geschwindigkeits-$1/T$-Kurven durch einfache Exponentialausdrücke von der Form

$$A^* \cdot e^{-B^*/T}$$

wiedergibt. Die regelmäßige Abnahme der Koeffizienten B_2^* mit wachsender Verformung ist für die Messungen der Fig. 7 in Fig. 11 gezeichnet; für hohe Verformungsgrade wird ein bestimmter Endwert erreicht.

Tabelle 3. Die in dem Temperaturgesetz der Kornwachstumsgeschwindigkeit (1) (in mm/min) und der reziproken Kornbildungsdauer (2) (in min^{-1}) enthaltenen Konstanten A_1^*, A_2^*, B_1^*, B_2^* und $A_1'^*$, $A_2'^*$, $B_1'^*$, $B_2'^*$ für natürliche und synthetische Steinsalzkristalle (B_1^*, B_2^* in Kelvingraden).

Material	Druck in g/mm²	Verformungstemperatur in °C	Zu (1)				Zu (2)			
			A_1^*	B_1^*	A_2^*	B_2^*	$A_1'^*$	B_1^*	$A_2'^*$	B_2^*
S(196)	1000	400	—	—	$9{,}0 \cdot 10^{11}$	29 500	—	—	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	27 550
	1200	400	—	—	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	25 700	—	—	$3{,}1 \cdot 10^{9}$	22 800
	1500	400	—	—	$5{,}6 \cdot 10^{8}$	19 100	—	—	$6{,}2 \cdot 10^{8}$	19 162
	2000	400	—	—	$8{,}9 \cdot 10^{7}$	16 600	—	—	$1{,}6 \cdot 10^{8}$	17 017
	4000	400	$7{,}8 \cdot 10^{2}$	7055	$4{,}2 \cdot 10^{8}$	16 000	$1{,}5 \cdot 10^{3}$	7 260	$4{,}2 \cdot 10^{8}$	15 733
	250	770	—	—	$4{,}5 \cdot 10^{11}$	29 800	—	—	—	—
	350	770	—	—	$6{,}5 \cdot 10^{8}$	20 900	—	—	—	—
	2000	500	—	—	$6{,}0 \cdot 10^{7}$	15 100	—	—	$1{,}7 \cdot 10^{8}$	15 700
	3000	500	$6{,}8 \cdot 10^{2}$	6180	$\geqq 5{,}4 \cdot 10^{6}$	$\geqq 12\,500$	$1{,}3 \cdot 10^{3}$	6 280	$\geqq 7{,}4 \cdot 10^{6}$	$\geqq 12\,300$
nat.	800	400	—	—	$7{,}8 \cdot 10^{12}$	29 300	—	—	$1{,}2 \cdot 10^{15}$	34 100
	1000	400	$1{,}3 \cdot 10^{4}$	9847	$3{,}9 \cdot 10^{11}$	23 070	$8{,}6 \cdot 10^{3}$	9 478	$2{,}9 \cdot 10^{10}$	21 013
	1200	400	$1{,}0 \cdot 10^{5}$	9567	$1{,}3 \cdot 10^{9}$	16 850	$1{,}2 \cdot 10^{5}$	10 000	$2{,}8 \cdot 10^{10}$	19 350
	1500	400	$1{,}0 \cdot 10^{4}$	7530	$2{,}8 \cdot 10^{8}$	14 600	$2{,}4 \cdot 10^{4}$	7 710	—	—
S(Ka)	1200	400	—	—	$2{,}8 \cdot 10^{11}$	23 840	—	—	—	—
	2000	400	—	—	$2{,}5 \cdot 10^{7}$	14 070	—	—	—	—

§ 4. Temperaturgesetz der Kornbildungsdauer.

Um die Bedingungen der Entstehung des Rekristallisationskornes genauer kennenzulernen, *wurden die Zeitdauern bestimmt, die das anfänglich unsichtbare Korn zum Anwachsen auf eine Größe von etwa* (5 μ)³ *benötigt.* Diese Zeiten konnten ungünstigstenfalls mit einer Genauigkeit von ± 3% bestimmt werden und zeigten eine *unerwartet geringe Streuung*[1]). Die *Korn-*

[1]) Die scharfe Reproduzierbarkeit der Kornbildungsdauern ist am eindruckvollsten bei einer Reihe von *Zweikeim*rekristallisationsbeobachtungen in Erscheinung getreten, wo die in verschiedenen Ecken der Rekristallisationsprobe entstehenden Körner praktisch *gleichzeitig* auftraten und mit *gleicher* Geschwindigkeit auswuchsen.

bildungsdauern sind im übrigen *unabhängig davon, ob die Rekristallisation sogleich nach der Verformung der Rekristallisationsprobe stattgefunden hat oder ob die Probe in der Zwischenzeit tagelang* (bis 14 Tage geprüft) *bei Zimmertemperatur gelagert wurde.* Auch *das sichtbare Kornwachstum wird von einer derartigen Vorgeschichte nicht beeinflußt.* — Bei hohen Temperaturen (bis zu 500° C herab) war das Sichtbarwerden des Kornes durch die oben erwähnten Verdampfungsfiguren leicht und sicher festzustellen. Bei Temperaturen unterhalb 500° C jedoch waren die Unterschiede der Lichtdurchlässigkeit zwischen deformiertem und neugebildetem Korn, die zu den Geschwindigkeitsmessungen benutzt wurden, für diese winzigen Kriställchen äußerst gering. Daher wurde die Bestimmung der Kornbildungsdauern

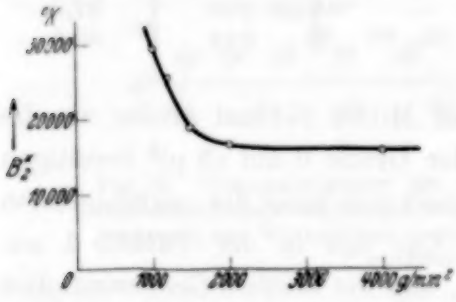


Fig. 11. Abhängigkeit der Konstante B_2^* des Temperaturgesetzes (1) der Kornwachstumsgeschwindigkeit vom Verformungsdruck der bei 400° C verformten synthetischen Steinsalzproben der Fig. 7.

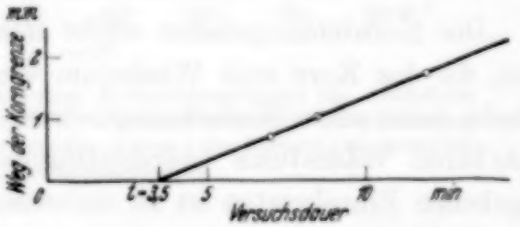


Fig. 12. Graphische Bestimmung der Kornbildungsdauer eines bei 470° C rekristallisierten synthetischen Steinsalzkristalles, der mit 4000 g/mm² bei 400° C verformt worden war.

durch direkte Beobachtung zu ungenau und mußte durch eine indirekte, graphische Methode ersetzt werden. Hierzu wurden die von der Korngrenze senkrecht zur Würfelebene zurückgelegten „Wege" in Abhängigkeit von den Zeiten aufgetragen, die der Kristall nach Erreichung der Versuchstemperatur im Ofen war; durch Extrapolation auf die Größe $(5\ \mu)^3$ (d. h. praktisch auf Null) erhält man die Kornbildungsdauer. Fig. 12 zeigt ein Beispiel für die graphische Bestimmung der Kornbildungsdauer eines synthetischen Steinsalzkristalles. Zur Kontrolle wurden Kornbildungsdauern bei verschiedenen Temperaturen durch direkte Beobachtung und auf graphischem Wege bestimmt, wobei beide Methoden zu übereinstimmenden Werten führten. Die mittleren Kornbildungsdauern sind in den Tabellen 1 und 2 zugleich mit den mittleren Kornwachstumsgeschwindigkeiten angegeben. Bei einer Anzahl von Rekristallisationstemperaturen konnten Kornbildungsdauern nicht aufgeführt werden, weil sichtbare Körner bereits während der Erhitzungszeit der Proben auf die Versuchstemperatur gebildet wurden.

Tabelle 4. Verhältnis C der Geschwindigkeit des sichtbaren Kornwachstums zu jener des unsichtbaren Kornwachstums in Abhängigkeit vom Verformungsdruck der Rekristallisationsproben. (ST. = Stauchungsgrad der Rekristallisationsproben.)

Verformungstemperatur in °C	Druck in g/mm²	Natürliches Material aus Hallein		Schmelzflußkristalle (196)	
		C	ST. in %	C	ST. in %
400	700	526	7,2	—	—
400	800	457	9,8	—	—
400	1000	459	13,8	453	7,7
400	1200	524	17,6	404	10,9
400	1500	225	23,7	399	15,6
400	2000	—	—	374	22,7
400	4000	—	—	279	48,7
500	2000	—	—	299	37,0
500	3000	—	—	249	52,5

Die Kornbildungsdauer ergibt sich im Mittel 375mal größer als die Zeit, die das Korn zum Wachstum von der Größe 0 auf $(5\ \mu)^3$ benötigen würde, wenn seine Wachstumsgeschwindigkeit mit jener des nachfolgenden sichtbaren Wachstums übereinstimmte. Aus den in der Tabelle 4 angegebenen Einzelwerten ist zu entnehmen, *daß die mittlere Geschwindigkeit des unsichtbaren Kornwachstums mit zunehmendem Verformungsgrad stärker gesteigert wird, als die Geschwindigkeit des sichtbaren Kornwachstums*[1]). Als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen, *zeigt der Logarithmus der an den gleichen Versuchsproben bestimmten reziproken mittleren Kornbildungsdauern einen Verlauf, der mit dem der mittleren Wachstumsgeschwindigkeiten genau übereinstimmt.* Fig. 13 gibt diesen Temperaturverlauf für natürliches Steinsalz. In Fig. 14 sind zwei einander entsprechende Kurven der Wachstumsgeschwindigkeit und der reziproken Kornbildungsdauer gegenübergestellt. Dabei seien die gleiche Temperaturlage der Knickstelle sowie die weitgehende Übereinstimmung der Neigungen der Geradenstücke besonders hervorgehoben. Die Formeldarstellung des Temperaturgesetzes der Kornbildungsdauern hat die gleiche Gestalt wie (1):

$$1/t = A_1' \cdot e^{-B_1/T} + A_2' \cdot e^{-B_2/T}, \qquad (2)$$

wobei die B-Konstanten mit denen in (1) weitgehend übereinstimmen und überdies $A_1'/A_2' = A_1/A_2$. Die Konstanten A_1', A_2', B_1, B_2 sind wie in (1) *mit dem Verformungsgrade der Rekristallisationsprobe veränderlich.*

[1]) Für die in Tabelle 5 untersuchten „anormalen" Rekristallisationskörner (§ 5) ist das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit des unsichtbaren Kornwachstums und des sichtbaren Wachstums 2,2mal größer als für die in der Tabelle 4 allein berücksichtigten normalen Körner.

Die dem Temperaturgesetz der reziproken Kornbildungsdauer entsprechenden A'^*, B^*-Konstanten (vgl. § 3) sind in der Tabelle 3 mit angeführt. Die Übereinstimmung der aus den Kornwachstumsgeschwindigkeiten und

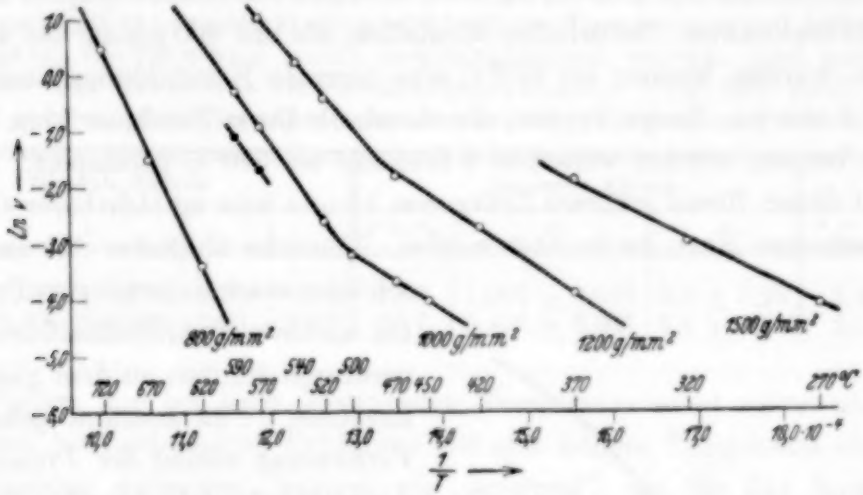


Fig. 13. Temperaturgesetz der reziproken Kornbildungsdauer für natürliche Steinsalzkristalle aus Hallein, die bei 400° C mit verschiedenen Druckspannungen senkrecht zur Würfelebene verformt worden waren; die Punkte (●) bedeuten anormale Kornbildungsdauern.

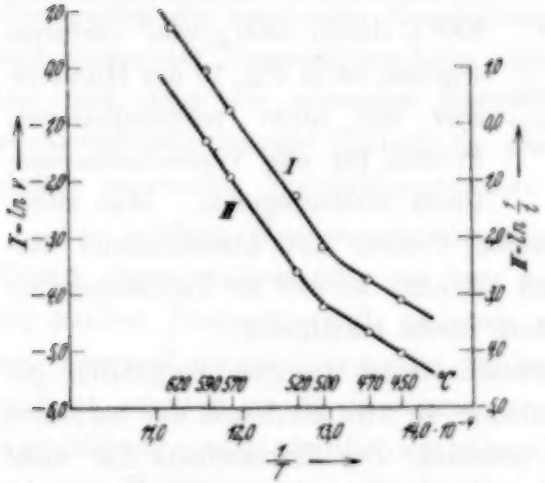


Fig. 14. Übereinstimmung des Temperaturgesetzes der Kornwachstumsgeschwindigkeit (Kurve I) und jenes der reziproken Kornbildungsdauer (Kurve II) für natürliches Steinsalz, das bei 400° C mit 1000 g/mm² verformt worden war.

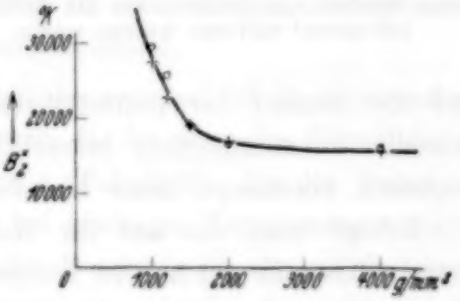


Fig. 15. Übereinstimmung der aus den Kornwachstumsgeschwindigkeiten und den reziproken Kornbildungsdauern erhaltenen B_2^*-Konstanten bei 400° C verformter synthetischer Steinsalzproben und deren Abhängigkeit vom Verformungsdruck.

den reziproken Kornbildungsdauern erhaltenen B^*-Konstanten liegt in allen Fällen innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit dieser Konstanten. Für die Abhängigkeit der B_2^*-Konstanten bei 400° C verformter synthetischer Steinsalzproben vom Verformungsdruck ist dies in Fig. 15 wiedergegeben.

§ 5. „*Anormale*" *Kornbildung.*

Neben den Rekristallisationsproben mit den besprochenen „normalen" Kornbildungsdauern gibt es bei jeder untersuchten Temperaturstufe eine bestimmte Anzahl von *Proben, die auch innerhalb beträchtlich längerer Zeiten nicht rekristallisieren.* Natürlichen Kristallen, die mit 800 g/mm² bei 400° C verformt wurden, kommt bei 670° C eine normale Kornbildungsdauer von 4,5 ± 0,2 min zu. Einige Proben, die innerhalb dieser Zeitdauer kein Korn gebildet hatten, wurden weiterhin 5 Stunden bei 670° C getempert. Auch während dieser 70*mal größeren Zeitspanne* konnte kein zu sichtbarer Größe ausgewachsenes Korn beobachtet werden. Versuche ähnlicher Art an verschieden stark deformierten Proben bei anderen Rekristallisationstemperaturen führten zu dem gleichen Ergebnis. *Für konstant gehaltene Verformung nimmt der Prozentsatz der nicht rekristallisierenden Proben mit sinkender Temperatur stark zu.* Für die Rekristallisationsversuche an natürlichen Kristallen, die bei 400° C durch 1000 g/mm² verformt wurden, ist in Fig. 16 der Hundertsatz der nicht rekristallisierten Proben für alle Versuchstemperaturen wiedergegeben. Man sieht, daß die Anzahl der rekristallisierenden Proben mit abnehmender Rekristallisationstemperatur beträchtlich absinkt, so daß in Tieftemperatur praktisch überhaupt keine Kornbildung mehr stattfindet.

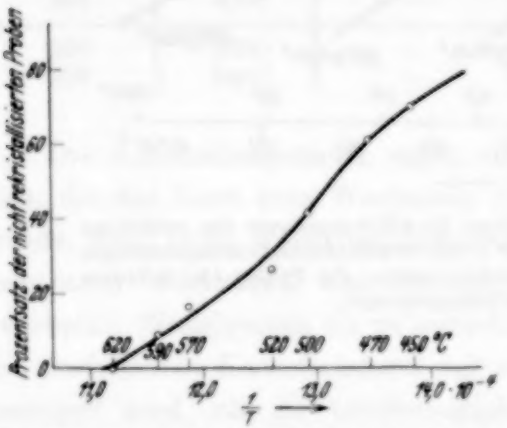


Fig. 16. Temperaturabhängigkeit des Prozentsatzes der nicht rekristallisierten Kristalle (natürliches Material aus Hallein), die bei 400° C mit 1000 g/mm² verformt worden waren.

Bringt man die auf ihr Rekristallisationsvermögen vergeblich geprüften Kristalle auf höhere Temperaturen, so wird *wiederum nur bei einem Bruchteil von ihnen* ein neues Korn gebildet. Der Hundertsatz der *nicht* rekristallisierenden Proben ist für dieses schon *thermisch vorbehandelte* Material *merklich größer* als für Kristalle, die bei derselben Temperatur zum ersten Male geprüft werden. Dieser Sachverhalt wurde für die bei 400° C mit 1000 g/mm² verformten natürlichen Kristalle genauer untersucht. Die Proben, die trotz einstündiger Temperung bei 500° C (mittlere normale Kornbildungsdauer bei 500° C: $t = 24{,}7 \pm 2{,}6$ min) nicht rekristallisiert waren, wurden auf 570 bzw. 590° C gebracht. Dabei rekristallisierten 33,3 bzw. 22,2% dieser Proben nicht, während von den Kristallen, die ohne die einstündige Temperung bei 500° C nach erfolgter Verformung sogleich

auf 570 bzw. 590° C erhitzt wurden, nur 16,7 bzw. 9,1 % unrekristallisiert blieben (Tabelle 5).

Tabelle 5. Kornwachstumsgeschwindigkeit und Kornbildungsdauer anormaler Körner, die trotz einstündiger Temperung bei 500° C nach erfolgter Verformung nicht rekristallisiert waren, und normaler Körner bei Rekristallisationstemperaturen von 590 und 570° C; p bzw. p' = Hundertsatz der rekristallisierten Proben.

° C	Normale Körner			Anormale Körner			$\frac{p'-1}{p-1}$	v'/v	t'/t
	p in %	v	t	p' in %	v'	t'			
590	90,9	0,978 ± 0,094	1,35 ± 0,12	77,8	1,063 ± 0,088	3,0 ± 0,28	2,4	~ 1	2,2
570	83,3	0,485 ± 0,040	2,50 ± 0,23	66,7	0,456 ± 0,047	5,4 ± 0,71	2,0	~ 1	2,2

Proben, die bei einer bestimmten Temperatur nicht rekristallisierten und erst bei nochmaliger Erhitzung auf eine höhere Temperatur sichtbare Kornbildung aufweisen, nennen wir „anormal", die für das Anwachsen dieser Körner zu sichtbarer Größe erforderlichen Zeitdauern in entsprechender Weise „anormale" Kornbildungsdauern. Die mittleren anormalen Kornbildungsdauern sind erheblich größer als die normalen; von einer *Temperaturabhängigkeit der anormalen Kornbildungsdauern* kann natürlich nur innerhalb begrenzter Temperaturgebiete sinnvoll gesprochen werden. *Sie stimmt* hier *mit jener der normalen Kornbildungsdauern bzw. der Wachstumsgeschwindigkeit überein* (Tabelle 5). In Fig. 13 sind die erhaltenen reziproken anormalen Kornbildungsdauern eingezeichnet.

Die sichtbare Wachstumsgeschwindigkeit der anormal rekristallisierenden Körner stimmt zahlenmäßig mit jener überein, die bei normaler Kornbildung auf gleicher Temperaturstufe gemessen wurde (Tabelle 5). Da der Prozentsatz anormal rekristallisierender Proben bei niedrigen Temperaturen sehr groß ist, wurden sie für Bestimmungen der *Wachstumsgeschwindigkeit* zur Kornbildung verschiedentlich auf höhere Temperaturen gebracht und nachher auf die Meßtemperatur abgekühlt. Da die Wachstumsgeschwindigkeit von der Art der Kornbildung unabhängig ist, kann man wachsende Körner vorübergehend beliebig abkühlen, allenfalls auch in tiefer Temperatur gebildete Körner zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit in hoher Temperatur heranziehen.

§ 6. *Rekristallisationserscheinungen in verunreinigten Kristallen.*

Zur Klärung des Einflusses der Verunreinigungen auf die Einkorn-Wachstumsgeschwindigkeit und die Kornbildungsdauer wurden Steinsalz-

proben mit 0,0025 und 0,0050 Mol-% $SrCl_2$-Gehalt untersucht und mit gleichartig behandelten, reinsten synthetischen Kristallen verglichen. $SrCl_2$ wurde gewählt, weil für diese Fremdstoffart in Steinsalz *Einbau unter Lückenbildung* nachgewiesen ist[1]). Als Ausgangsmaterial diente reinstes NaCl der Firma Kahlbaum mit Analysenschein. Die Kristalle wurden bei 400° C durch Drucke von 1200 bzw. 2000 g/mm² senkrecht zur Würfelebene plastisch verformt und danach in der früher beschriebenen Weise auf Rekristallisation untersucht.

Tabelle 6. Prozentsatz der mit normaler Kornbildung (p_1) und zeitabhängiger Kornwachstumsgeschwindigkeit (p_2) rekristallisierten synthetischen Steinsalzproben in Abhängigkeit von der Verunreinigungskonzentration. Verformungstemperatur: 400° C.

°C	Druck in g/mm²	Mol-% $SrCl_2$	p_1 in %	p_2 in %
620	1200	0	100	0
570	1200	0	61	0
720	1200	0,0025	63	33
670	1200	0,0025	56	43
770	1200	0,0050	61	74
520	2000	0	100	0
470	2000	0	100	0
520	2000	0,0025	100	36
520	2000	0,0050	100	100
570	2000	0,0050	100	100
620	2000	0,0050	100	100

Die Messungen ergaben für die untersuchten Verformungsgrade nur bei etwa 65% der mit 0,0025 Mol-% $SrCl_2$ verunreinigten Versuchsproben zeitunabhängige Kornwachstumsgeschwindigkeit (Tabelle 6). In den restlichen Proben wuchsen die Körner lediglich zu Beginn des sichtbaren Wachstums mit konstanter Geschwindigkeit. Die in der Zeiteinheit zurückgelegten Wege senkrecht zur Würfelebene des neuen Kornes wurden bald kleiner, bis schließlich das Kristallwachstum ganz aufhörte. Bei 0,0050 Mol-% $SrCl_2$-Gehalt rekristallisierten mit zeitunabhängiger Kornwachstumsgeschwindigkeit für 1200 g/mm² Druck nur noch rund 25% der untersuchten Kristalle, während für 2000 g/mm² Verformung ausnahmslos zeitabhängiges

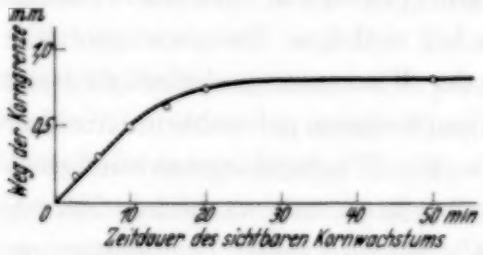


Fig. 17. Messung der zeitabhängigen Kornwachstumsgeschwindigkeit eines mit 0,0050 Mol% $SrCl_2$ verunreinigten synthetischen Steinsalzkristalls bei 520° C, der mit 2000 g/mm² bei 400° C plastisch verformt worden war.

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **35**, 643, 1934.

Tabelle 7. Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit v und der Kornbildungsdauer t an reinsten synthetischen Steinsalzkristallen (Kahlbaum-Material) und Kristallen mit zunehmender Menge von eingebautem $SrCl_2$, die bei 400° C senkrecht zur Würfelebene verformt worden waren.

I. Verformungsdruck = 1200 g/mm².

°C	K_1 = 0,0000 Mol-% $SrCl_2$		K_2 = 0,0025 Mol-% $SrCl_2$		K_3 = 0,0050 Mol-% $SrCl_2$	
	v	t	v	t	v	t
770	—	—	—	—	0,661 ± 0,022	0,98 ± 0,10
720	—	—	0,999 ± 0,094	2,00 ± 0,16	—	—
670	—	—	0,286 ± 0,028	6,43 ± 0,31	—	—
620	0,720 ± 0,046	1,35 ± 0,11	—	—	—	—
570	0,144 ± 0,008	5,5 ± 0,35	—	—	—	—

II. Verformungsdruck = 2000 g/mm².

°C	K_1 = 0,0000 Mol-% $SrCl_2$		K_2 = 0,0025 Mol-% $SrCl_2$		K_3 = 0,0050 Mol-% $SrCl_2$	
	v	t	v	t	v	t
620	—	—	—	—	0,328 ± 0,010	0,55 ± 0,06
570	—	—	—	—	0,137 ± 0,008	2,1 ± 0,13
520	0,486 ± 0,035	0,54 ± 0,04	0,0814 ± 0,0067	3,66 ± 0,21	0,0407 ± 0,0024	7,1 ± 0,36
470	0,148 ± 0,008	1,75 ± 0,21	—	—	—	—

Kornwachstum beobachtet wurde. In Fig. 17 ist eine derartige Messung bei 520° C für einen mit 0,0050 Mol-% $SrCl_2$ verunreinigten synthetischen Steinsalzkristall wiedergegeben, der bei 400° C durch 2000 g/mm² verformt

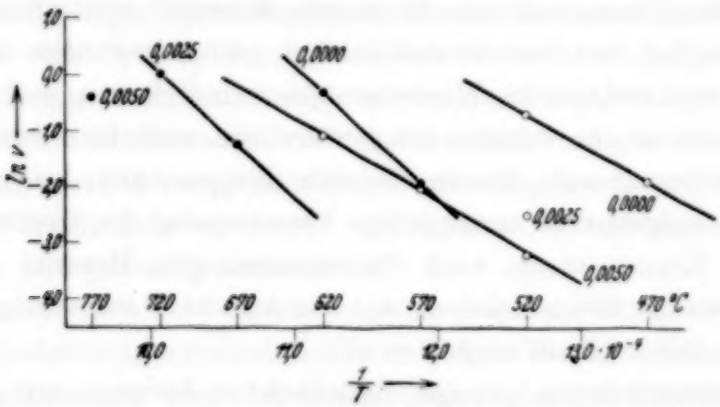


Fig. 18. Temperaturabhängigkeit der zeitunabhängigen Kornwachstumsgeschwindigkeit von reinsten synthetischen Steinsalzkristallen und Kristallen mit zunehmender Menge von eingebautem $SrCl_2$, die bei 400°C mit 1200 g/mm² (●) bzw. 2000 g/mm² (○) verformt worden waren.

worden war. Bei übereinstimmenden Verformungsdaten liegen die Werte der zeitunabhängigen Einkornwachstumsgeschwindigkeit für verunreinigte Kristalle *weit unter denen für reinstes Material* (Tabelle 7); sie sind desto

kleiner, je größer die Verunreinigungskonzentration. Ihre Temperaturabhängigkeit ist aus Fig. 18 abzulesen. Die logarithmischen Kurven zeigen auch für verunreinigte Kristalle einen geradlinigen Verlauf. *Die Neigung der Geradenstücke ist dabei vom Reinheitsgrad des Kristallmaterials unabhängig*; die ermittelten B^*-Konstanten stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein (Tabelle 8).

Tabelle 8. A_2^*- und B_2^*-Konstanten des Temperaturgesetzes der Kornwachstumsgeschwindigkeit für reinste und mit $SrCl_2$ verunreinigte synthetische Steinsalzkristalle.

Druck in g/mm²	Verformungstemperatur in °C	Mol-% $SrCl_2$	A_2^*	B_2^*
1200	400	0,0000	$2{,}8 \cdot 10^{11}$	23 840
1200	400	0,0025	$1{,}8 \cdot 10^{10}$	23 440
2000	400	0,0000	$2{,}5 \cdot 10^{7}$	14 070
2000	400	0,0050	$4{,}7 \cdot 10^{6}$	14 700

Die Kornbildungsdauern nehmen mit wachsendem Verunreinigungsgrade bei gleicher Rekristallisationstemperatur und konstant gehaltener Verformung ganz erheblich zu (Tabelle 7), ebenso der Hundertsatz der anormal rekristallisierenden Versuchsproben (Tabelle 6). Das Verhältnis der sichtbaren Wachstumsgeschwindigkeit zu jener unsichtbaren, mit der das neue Korn von der Größe 0 auf $(5\ \mu)^3$ auswächst, zeigt keine klare Abhängigkeit von der Zahl der eingebauten Fremdmoleküle. Es stimmt in der Größenordnung mit dem für reinste Kristalle ermittelten Verhältnis überein, lediglich der Streubereich scheint größer geworden zu sein. Die Messungen der sichtbaren Wachstumsgeschwindigkeiten und der Kornbildungsdauern weisen dagegen die gewöhnliche, auch für reinstes Material erhaltene Streuung auf. Die in höchsten Temperaturen bei reinsten Versuchsproben aufgetretene sprungartige Verschiebung der Grenze des rekristallisierten Kornes wurde auch für verunreinigtes Material beobachtet. *Die Sprungweiten nehmen* jedoch *mit wachsender Verunreinigungskonzentration der Rekristallisationsproben ab.*

Die Versuche haben gezeigt, daß *auch an Steinsalz mit der Zeit abnehmende Kornwachstumsgeschwindigkeiten* auftreten, wenn man nur den *Gehalt an Fremdstoffen genügend vergrößert.* Zeitabhängige Kornwachstumsgeschwindigkeiten sind bisher nur an Metallen beobachtet worden. Unsere Versuchsergebnisse haben sichergestellt, daß dieser zeitabhängige Charakter keine besondere Materialeigenschaft der Metalle darstellt, sondern bei Vermehrung der Verunreinigungen auch für einen Stoff erzeugt werden kann,

dem in reinerem Zustande eine zeitunabhängige Kornwachstumsgeschwindigkeit zukommt.

§ 7. Besprechung der Versuchsergebnisse.

a) *Natur des Kornwachstums.* Die Grundvorgänge der Rekristallisationserscheinungen bestehen in der *Bildung und dem Wachstum der Rekristallisationskörner.* Für den Fall des Einkornwachstums in einkristallinem Ausgangsmaterial haben vorstehende Untersuchungen gezeigt, *daß dem Auswachsen des Kornes zu sichtbarer Größe und dem sichtbaren Wachstum erheblich verschiedene Geschwindigkeiten zukommen.* Im folgenden sind daher unsichtbares und sichtbares Kornwachstum als zwei grundsätzlich zu unterscheidende Teilvorgänge des Kristallwachstums anzusehen. Wir besprechen zunächst die einfacher zu erfassenden Vorgänge des sichtbaren Wachstums.

Es ist oben hervorgehoben worden (§ 3), daß die Rekristallisationskörner in tiefen Temperaturen durch merklich ebene Würfelflächen begrenzt sind (Fig. 4 und 5), oberhalb einer Temperaturschwelle, die zwischen 400 und 500° C gelegen ist, dagegen unregelmäßig geformte Korngrenzen besitzen (Fig. 1 und 6). *Somit können für das sichtbare Kornwachstum zwei funktionell verschiedene Temperaturgebiete unterschieden werden*: Hochtemperatur- und Tieftemperaturbereich. Das ebenflächige Tieftemperaturwachstum war an Steinsalz in noch tieferen Temperaturen bereits von Przibram[1]) festgestellt worden. Bei der Rekristallisation der Metalle scheint bisher nur die hier als „Hochtemperatur"-Wachstum gekennzeichnete Wachstumsform beobachtet zu sein[2]).

Der ebenflächige Wachstumstyp ist für gewöhnliches Kristallwachstum aus Dampf oder Lösung bereits vielfach beobachtet und experimentell und theoretisch genauer untersucht: er wird durch regelmäßiges *tangentiales Flächenwachstum* bei langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten ausgebildet. Kristallwachstum mit unregelmäßigen Begrenzungen tritt auf, wenn infolge gesteigerter Stoffzufuhr zahlreiche unvollendete Gitterebenen gleichzeitig und örtlich unregelmäßig auswachsen.

Die für das sichtbare Kornwachstum erhaltene Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit des Rekristallisationskornes steht mit diesen Erkenntnissen über die Beschaffenheit des gewöhnlichen Kristallwachstums offensichtlich in nahem Zusammenhang. Die Temperaturlage der Knickstelle der beiden Geradenstücke in den logarithmischen Diagrammen der Kornwachstumsgeschwindigkeit stimmt befriedigend mit

[1]) K. Przibram, a. a. O. — [2]) Siehe etwa die von Karnop u. Sachs (a. a. O.) an Aluminium bei einer Rekristallisationstemperatur von 370° C beobachteten völlig unregelmäßigen Korngrenzen.

jener überein, die für den Übergang von ebenflächig zu unregelmäßig begrenzten Rekristallisationskörnern charakteristisch ist. *Dem langsamen Wachstum ebenflächig begrenzter Körner durch „Tieftemperaturrekristallisation" ist demnach das erste Exponentialglied des Temperaturgesetzes*

$$v = A_1 \cdot e^{-B_1/T} + A_2 \cdot e^{-B_2/T} \qquad (1)$$

zuzuordnen, das zweite Glied dem beschleunigteren Wachstum unregelmäßig begrenzter Körner der „Hochtemperaturrekristallisation"[1]).

Die Geschwindigkeit des Tieftemperaturwachstums hängt demnach von der Überwindung einer bestimmten Energieschwelle B_1 durch die Wärmebewegung ab, das Hochtemperaturwachstum ist durch die zusätzliche, höhere Schwelle B_2 gekennzeichnet. Die Höhen dieser Energieschwellen nehmen mit wachsendem Verformungsgrade ab; diese Abnahmen sind daher dem Abbau des plastisch verformten Kristallmaterials zuzuordnen.

Mittels der von Kossel[2]) und Stranski[3]) aufgestellten Gesetze für das unendlich langsame, ideal regelmäßige Kristallwachstum im Vakuum gelingt es, ein einfaches Bild für die Bedeutung der beiden Energieschwellen anzugeben. Nach Kossel und Stranski ist der Energiegewinn bei der Anlagerung eines Kristallbausteins am größten, wenn der angelagerte Baustein eine „angefangene Gitterreihe" einer obersten, angefangenen Kristallebene fortsetzt, falls daselbst im Idealfalle nur eine solche Gitterreihe der langsamst wachsenden Flächenart vorhanden ist. Der Kristallabbau erfolgt dementsprechend genau entgegengesetzt mit geringstem Arbeitsaufwand tangential zur Oberfläche, wobei stets nur eine Gitterreihe von ihr abgetragen wird. Bei Ionenkristallen, wie Steinsalz, dürften aus elektrischen Gründen nur äquivalente Ionenmengen auf- bzw. abgebaut werden, so daß praktisch Anlagerung oder Abtrennung von Ionenpaaren vorliegt.

Diese Vorgänge können auf das wachsende Rekristallisationskorn bzw. den Abbau des umschließenden, plastisch verformten Einkristallmaterials angewendet werden, wofür zunächst allein die Tieftemperatur-Rekristallisationsvorgänge in Betracht kommen. In Übereinstimmung mit der Erfahrung erhält man hier Tangentialwachstum des Rekristalli-

---

[1]) In den Veröffentlichungen von J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **195**, 366, 1931 und Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **53**, 941, 1934, wird offensichtlich nur die Temperaturabhängigkeit der Hochtemperaturrekristallisation erfaßt. — [2]) W. Kossel, Göttinger Nachrichten 1927, S. 135; Quantentheorie und Chemie, S. 21. Leipzig 1928; Sommerfeld-Festschrift, S. 215. Leipzig 1928; Naturwissensch. **18**, 901, 1930. — [3]) J. N. Stranski, Jahrb. d. Univ. Sofia **24**, II, 297, 1927/28; ZS. f. phys. Chem. (A) **136**, 259, 1928; **142**, 453, 1929; (B) **11**, 342, 1931; **17**, 127, 1932.

sationskornes längs der langsamst wachsenden Würfelebenen. Der Abbau des plastisch verformten Kornes erfolgt aber im allgemeinen nicht nach Würfelebenen, sondern längs beliebiger Gitterebenen, die durch die jeweilige gegenseitige Orientierung der beiden Körner und das Würfelflächenwachstum des neuen Kornes bestimmt werden. Wenn der Kornabbau wie beim freien Kristallabbau Gitterreihe für Gitterreihe erfolgt, sollte die (als Mittelwert aufzufassende) Energieschwelle B_1 den Übergängen von Ionenpaaren aus der jeweils im Abbau begriffenen Reihe zu einer nächstbenachbarten, im Aufbau befindlichen zuzuordnen sein.

Steht für die molekularen Rekristallisationsschritte mehr Wärmeenergie zur Verfügung als im Tieftemperaturgebiet, dann wird die wechselseitige Koppelung von Reihenabbau und -aufbau nicht mehr den einzig möglichen Elementarvorgang darstellen. Die Übergänge mitten in einer Gitterreihe des alten Kornes befindlicher Ionenpaare zum Rekristallisationskorn erfordern offenbar die Überwindung einer höheren mittleren Energieschwelle B_2 und sind an sehr viel zahlreicheren Stellen ausführbar als der Tieftemperaturprozeß, so daß $A_2 \gg A_1$. Dies entspricht tatsächlich dem Bau des zweiten Exponentialgliedes der Temperaturabhängigkeit (1), sowie dem unregelmäßigen Wachstum des Rekristallisationskornes im Hochtemperaturgebiet.

Die Ablösungsarbeit pro Ionenpaar muß für die Bausteine des verformten Kristallmaterials kleiner sein als für jene des rekristallisierten Kristalls. Daher wird bei jedem Übergang eines Ionenpaares aus dem im Abbau begriffenen alten Korn zu dem im Aufbau befindlichen Rekristallisationskorn ein bestimmter Energiebetrag frei. Dieser Energiegewinn ist als Ursache des Rekristallisationsvorganges anzusehen. Die Größe dieses Energiegewinnes und damit auch die Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit sollten von der Richtungseinstellung des alten in bezug auf das neue Korn abhängen. Die gefundene Streuung der gemessenen Geschwindigkeitswerte an verschiedenen Versuchsproben dürfte zu einem gewissen Teil auf diese Verschiedenheit zurückzuführen sein.

b) *Natur der Kornbildung.* Die Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Kornbildungsdauern mit der Temperaturabhängigkeit der sichtbaren Wachstumsgeschwindigkeit der Rekristallisationskörner läßt den Schluß zu, daß diese Temperaturabhängigkeit auch für alle unsichtbaren Vorgänge der Kornbildung maßgebend ist. Nach den Volmerschen Vorstellungen[1]) über die Bedeutung der Keimbildung für das Kristall-

[1]) M. Volmer u. A. Weber, ZS. f. phys. Chem. **119**, 277, 1926; M. Volmer, ZS. f. Elektrochem. **35**, 555, 1929.

wachstum müßte bei Erfordernis einer endlichen Keimbildungsarbeit die Temperaturabhängigkeit der Kornbildungsdauern größer sein, als jene des sichtbaren Kornwachstums. Aus der hier für die Rekristallisation festgestellten Übereinstimmung der beiden Temperaturabhängigkeiten, sowie in Verbindung mit der unerwartet geringen Streuung ergibt sich daher, daß bei der untersuchten Einkornrekristallisation des einkristallinen Steinsalzes *eine besondere Keimbildung nicht vorhanden und erforderlich* ist. Da auch die Vielkeimrekristallisation von isolierter Kornbildung ausgeht, muß das *Fehlen einer Keimbildungsarbeit* für alle Arten von Rekristallisationsvorgängen gefolgert werden.

Als „Kristallkeime" dürften daher bestimmte *spannungsfreie* Gittergebiete wirksam sein, die von Anfang an im verformten Kristallmaterial enthalten sind, wie das von Masing[1]) schon früher vermutet worden ist. Beim Einkornwachstum kann nur ein vor anderen spannungsfreien Kristallteilen besonders ausgezeichnetes Gittergebiet zum Wachstum gelangen. Die Singularität dieser „Keimstelle" dürfte darin bestehen, daß sie von verformten Kristallteilen mit maximalen Spannungsgehalten möglichst nahe umgeben ist. Von den an dieser Keimstelle vor sich gehenden Einzelvorgängen kann noch keine zwangsläutig gefolgerte Beschreibung gegeben werden. Es dürfte nur feststehen, daß die Umgebung dieser Keimstelle den Sitz der Verschiedenheit zwischen „normalen" und „anormalen" Kornbildungsvorgängen darstellt und daß auch nur an dieser Stelle der *Einfluß thermischer Vorbehandlung* (Erholung) (siehe Tabelle 5) *auf die Rekristallisationserscheinungen* stattfindet[2]). Eine Weiterführung der Untersuchungen, insbesondere hinsichtlich der Abhängigkeit der Kornbildungsdauern normaler und anormaler Rekristallisationskörner von einer geeignet gewählten thermischen Vorgeschichte der Rekristallisationsproben wird hier weitere Aufschlüsse zu erbringen haben.

c) *Einfluß der Beimengungen auf die Rekristallisationserscheinungen.* Aus der Übereinstimmung der im Temperaturgesetz der Wachstumsgeschwindigkeiten und Kornbildungsdauern auftretenden Energieschwellen für reinste und verunreinigte Kristalle mit gleichem Verformungsgrad ist zu schließen, daß der Mechanismus des Abbaus des verformten Kristall-

---

[1]) G. Masing, ZS. f. Metallkde. **12**, 457, 1920; Naturwissensch. **11**, 421, 1923. — [2]) In einer nach Abschluß dieser Arbeiterschienenen Untersuchung von M. Kornfeld u. W. Pawlow, Phys. ZS. d. Sow.-Union **6**, 537, 1934, über Vielkeimrekristallisation von vielkristallinem Aluminiumdraht wird der Einfluß der Erholung auf die Kornbildungsdauer ebenfalls festgestellt, jedoch sind keine Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Rekristallisationsvorgänge angestellt, so daß über die Keimbildung keine Aussagen möglich waren.

materials durch die Anwesenheit von Verunreinigungen in den untersuchten Konzentrationen nicht grundsätzlich beeinflußt wird. Die starke Herabsetzung der Geschwindigkeit des sichtbaren und auch des unsichtbaren Kornwachstums, sowie das Auftreten zeitlich abnehmender Kornwachstumsgeschwindigkeiten können verstanden werden, wenn man das über den Einfluß von Fremdatomen auf das gewöhnliche Kristallwachstum vorhandene Erfahrungsmaterial heranzieht[1]). Die Anlagerung der unlöslichen Fremdbausteine an den günstigsten Wachstumsstellen führt notwendig zu einer Herabsetzung der Wachstumsgeschwindigkeit. Zunehmende Wärmebewegung bewirkt eine seitliche Verdrängung der adsorbierten Fremdbausteine, wodurch ihre Anreicherung an der Oberfläche des wachsenden Kristalls immer mehr begünstigt wird, so daß die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Zeit absinkt. Zeitweilige Durchbrechung dieser Fremdatomschicht führt zu dem bei hohen Temperaturen beobachteten abschnittsweise *sprunghaften Vorschieben der Korngrenze*, wodurch auch bei den „reinsten" Versuchsproben das Vorhandensein geringer Fremdstoffbeimengungen der Beobachtung zugänglich wird. Ist das Rekristallisationskorn von einer für die Wärmebewegung unüberwindlichen Fremdatomschicht umgeben, muß das Wachstum aufhören.

Die Unterschiede der Rekristallisationseigenschaften natürlicher und synthetischer Steinsalzkristalle sind dem oben beschriebenen Einfluß der Beimengungen zuzuordnen. Die geringere Wachstumsgeschwindigkeit der Rekristallisationskörner in den chemisch reineren Schmelzflußkristallen gegenüber jener in den unreineren natürlichen Kristallen beruht auf den Verschiedenheiten des Verteilungszustandes dieser Beimengungen[2]). Die den natürlichen Kristallen beigemengten Fremdstoffe sind örtlich ungleichmäßiger verteilt und infolgedessen von geringerer allgemeiner Wirksamkeit als die atomdispers verteilten Beimengungen der Schmelzflußkristalle[3]).

d) *Beziehungen zu den Rekristallisationsergebnissen von Przibram*[4]). Die von Przibram ausgeführten Vielkornrekristallisationsuntersuchungen

---

[1]) A. Smekal, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2, Kap. 5, Ziffer 9. — [2]) Diese Unterschiede sind auch dafür maßgebend, daß die durch gleiche Druckbeanspruchung erzeugten Verformungsgrade (Stauchungen) für diese Kristallarten voneinander verschieden sind, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist. (Vgl. ähnliche Verschiedenheiten im Zugversuch bei W. Theile, ZS. f. Phys. **75**, 763, 1932, Fig. 6 und 7 und Tabelle 4.) Die Verschiedenheit der Verformungsgrade müßte bei dem Vergleich der Kornwachstumsgeschwindigkeiten streng genommen noch besonders berücksichtigt werden. — [3]) R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931; E. Rexer, ebenda **70**, 159, 1931. — [4]) K. Przibram, a. a. O.

an natürlichen Steinsalzkristallen betreffen die Temperaturabhängigkeit der zum Sichtbarwerden der Rekristallisationskörner benötigten Zeitdauer, d. h. die Temperaturabhängigkeit der Kornbildungsdauer, für verschiedene Verformungsgrade in einem Temperaturbereich von 20 bis 300° C. Die Benutzung fortgesetzter Radiumbestrahlung zur Beobachtung des Erscheinens der neugebildeten Kristalle durch Färbungsänderungen bewirkt eine erhebliche Vergrößerung der Kornbildungsdauern, wie Przibram durch besondere Versuche nachgewiesen hat. Die an der „Keimstelle" durch die Bestrahlung ausgeschiedenen Natriumatome wirken demnach ähnlich wie die unlöslichen $SrCl_2$-Beimengungen (§ 6). Da die B-Konstanten des Temperaturgesetzes der Kornbildungsdauer durch Fremdzusatz nicht verändert werden (Tabelle 8), kann die von Przibram erhaltene Temperaturabhängigkeit der Kornbildungsdauer

$$1/t = A_1' \cdot e^{-B_1/T}$$

mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden.

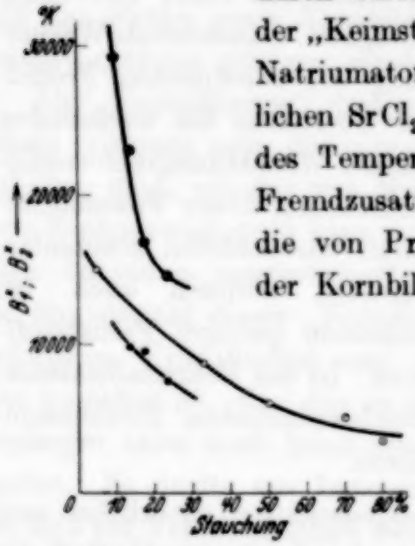


Fig. 19. Abhängigkeit der B_1^*- und B_2^*-Konstanten vom Stauchungsgrad der Rekristallisationsproben; (o): B_1^*-Werte nach Messungen von Przibram an bei Zimmertemperatur verformten natürlichen Steinsalzproben aus Friedrichshall, (●) und (⊙): B_1^*- und B_2^*-Werte der in Fig. 9 wiedergegebenen Messungen an natürlichen Kristallen aus Hallein (Verformungstemperatur: 400° C).

Die Przibramschen Messungen sind ausschließlich in dem jetzt als Bereich der „Tieftemperaturrekristallisation" erkannten Temperaturgebiet ausgeführt. Es ist daher eine gute Bestätigung unserer Ergebnisse, daß das von Przibram aufgestellte Temperaturgesetz nur ein Exponentialglied enthält. Die darin auftretende Tieftemperaturablösungsarbeit B_1 nimmt mit wachsendem Verformungsgrade der Rekristallisationsproben in der auch hier ermittelten Weise ab (Fig. 19). In einem Falle (für 2000 g/mm² Druck) hat Przibram auch die Temperaturabhängigkeit der sichtbaren Kornwachstumsgeschwindigkeit untersucht, die mit jener der Kornbildungsdauern bei gleicher Verformung befriedigend übereinstimmt, wie das hier ganz allgemein für Tieftemperatur- und auch für Hochtemperaturrekristallisation gefunden worden ist.

Aus den Przibramschen Ergebnissen kann somit geschlossen werden, daß die hier für den Temperaturbereich von 270 bis 790° C gefundenen allgemeinen Temperaturgesetze (1) und (2) der Kornwachstumsgeschwindigkeit und der reziproken Kornbildungsdauer *im ganzen Temperaturbereich mindestens bis zu Zimmertemperatur herab gültig* sind.

§ 8. *Zusammenfassung.*

Zur Klarstellung der Grundvorgänge der Rekristallisationserscheinungen wird in der vorliegenden Arbeit zum ersten Male die *Einkeimrekristallisation verformter Einkristalle* planmäßig untersucht. Wegen einer Reihe von Vorzügen, insbesondere wegen ihrer Durchsichtigkeit, werden hierzu Steinsalzkristalle benutzt.

Die *Messung der Kornwachstumsgeschwindigkeit* im verformten Einkristall beruht auf der verschiedenen Lichtdurchlässigkeit des neuen und des alten Kornes; sie erfolgte zwischen 270 und 790° C mikroskopisch mit einer Meßgenauigkeit von $\pm$ 4%. Ebenso konnte die *Bestimmung der Kornbildungsdauer*, d. h. der zum Auswachsen des neuen Kornes zu sichtbarer Größe [etwa $(5\mu)^3$] benötigten Zeitdauer, mit einer Unsicherheit von höchstens $\pm$ 3% vorgenommen werden. Die Reproduzierbarkeit der beiden Größen an verschiedenen, möglichst gleichartig verformten Einkristallen beträgt $\pm$ 10%.

Bei genügend reinen Kristallen erweist sich die *sichtbare Kornwachstumsgeschwindigkeit* als *von der Zeit unabhängig*, für verunreinigte Proben nimmt sie mit der Zeit ab, oder es findet überhaupt keine meßbare Rekristallisation statt.

Die *Temperaturabhängigkeit der zeitunabhängigen Kornwachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Würfelebene* kann zwischen Zimmertemperatur und Schmelztemperatur (800° C) allgemein durch eine zweigliedrige van't Hoffsche Gleichung beschrieben werden:

$$v = A_1 \cdot e^{-B_1/T} + A_2 \cdot e^{-B_2/T}.$$

Die Tieftemperatur- und Hochtemperaturablösungsarbeiten B_1 und B_2 nehmen mit wachsendem Verformungsgrade der Rekristallisationsproben ab. Die dem ersten Gliede entsprechende „*Tieftemperaturrekristallisation*" ist *durch tangentiales Würfelflächenwachstum gekennzeichnet*, die „Hochtemperaturrekristallisation" durch unregelmäßig begrenzte Wachstumsformen.

Die *Temperaturabhängigkeit der reziproken Kornbildungsdauern* ergibt das *gleiche Temperaturgesetz* wie die Wachstumsgeschwindigkeit und die gleichen B-Konstanten. Die mittlere Geschwindigkeit des unsichtbaren Kornwachstums ist durchschnittlich 375mal kleiner als die sichtbare Kornwachstumsgeschwindigkeit. Neben diesen mit „normaler" Kornbildungsdauer rekristallisierenden Proben gibt es solche, die innerhalb beträchtlich längerer Zeiten keine Körner bilden und auch bei höheren Temperaturen erst nach erheblich vergrößerten („anormalen") Kornbildungsdauern rekristallisieren. Die Temperaturabhängigkeit der anormalen Kornbildungsdauern innerhalb begrenzter Temperaturbereiche stimmt hier mit

jener der normalen Kornbildungsdauern überein. Der Prozentsatz der anormal rekristallisierenden Proben nimmt für konstante Verformung mit sinkender Temperatur stark zu.

Für *verunreinigte Kristalle mit zeitlich abnehmender Wachstumsgeschwindigkeit* nehmen die mittleren Kornbildungsdauern und der Prozentsatz der anormal rekristallisierenden Proben mit wachsendem Verunreinigungsgrade zu. Die Temperaturabhängigkeit der Kornwachstumsgeschwindigkeit und der Kornbildungsdauer sind für die untersuchten Fremdstoffkonzentrationen vom Reinheitsgrad des Kristallmaterials unabhängig.

Aus der Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Kornbildungsdauern mit jener der Kornwachstumsgeschwindigkeit folgt, daß *eine besondere Keimbildung bei der Rekristallisation nicht stattfindet.* Als „Kristallkeime" sind offenbar bestimmte spannungsfreie Gittergebiete des plastisch verformten Kristallmaterials wirksam, die von verformten Kristallteilen mit maximalen Spannungsgehalten möglichst nahe umgeben sein dürften. In allen übrigen Punkten *stimmen die Gesetzmäßigkeiten des Kornwachstums mit jenen des gewöhnlichen Kristallwachstums überein.*

Nach Ausweis des Temperaturgesetzes der Kornbildung und des Kornwachstums sind diese Vorgänge *auch bei beliebig tiefen Temperaturen möglich*, so daß eine bestimmte *Rekristallisationsschwelle nicht besteht.* Durch die rasche Abnahme des Bruchteiles normal rekristallisierender Proben mit sinkender Temperatur wird aber die *Kornbildung in Tieftemperatur immer unwahrscheinlicher*; einmal *gebildete Körner wachsen bei allen Temperaturen*, doch wird die Wachstumsgeschwindigkeit in Tieftemperatur beliebig herabgesetzt.

Ein *Einfluß der thermischen Erholung* auf das *Kornwachstum* konnte *nicht* festgestellt werden. Dagegen werden (anormale) *Kornbildungsdauern durch thermische Vorbehandlung vergrößert.* Zeitabhängiges Kornwachstum war bei den vorliegenden Versuchen stets auf die Mitwirkung von Fremdstoffen zurückzuführen und kann außerdem durch ungleichmäßige Verformung erzwungen sein.

Herrn Prof. Dr. A. Smekal, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich meinen Dank für seine rege Teilnahme aus. Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danke ich für sein wohlwollendes Interesse. Herrn Dr. E. Rexer bin ich für manche gute Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Ein Teil der Apparate war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle besonders gedankt sei.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juni 1935.

Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge.

II. Untersuchungen an Rekristallisations-Einkristallen.

Von **Horst Guido Müller** in Halle a. d. S.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Durch Rekristallisation gepreßter Pulverkörper hergestellte Steinsalzeinkristalle zeigen mikroskopische und ultramikroskopische Lückenbildung, wie auch durch Präzisionsdichtebestimmungen bestätigt wird. Die amikroskopische Lückenbildung der Rekristallisationsprodukte aus verformten Einkristallen wird auf photochemischem Wege und durch Festigkeitsversuche nachgewiesen.

§ 1. Aufgabe.

Im vorangehenden ersten Teil dieser Untersuchung wird gezeigt, daß *der Rekristallisationsvorgang bis auf die Notwendigkeit einer besonderen Keimbildung alle Kennzeichen des normalen Kristallwachstums besitzt.* Gegenüber den vielfach untersuchten Vorgängen des Kristallwachstums aus Dampf, Lösung oder Schmelze ist die Kristallentstehung aus der festen Phase durch den Vorzug gekennzeichnet, daß die Stoffzufuhr an den wachsenden Kristall autonom geregelt erscheint und nicht besonders schwierig zu beherrschenden Versuchsbedingungen überlassen bleibt. Insbesondere kann die Gefahr einer unbeabsichtigten Zufuhr von Fremdstoffen an den wachsenden Kristall während einer Einkeim-Rekristallisation als ausgeschlossen gelten, wodurch ein wesentliches Unsicherheitsmoment in Fortfall kommt.

Das Kristallwachstum durch Einkeim-Rekristallisation kann demnach besonders geeignet erscheinen für die *Untersuchung des Einflusses der Kristallisationsbedingungen* (Temperatur, Wachstumsgeschwindigkeit) *auf den Gitterzustand des Kristallisationsproduktes*[1]). Eine beachtenswerte Einschränkung dafür ergibt sich jedoch aus der Tatsache, daß *die räumliche Stoffverteilung in der festen Phase von vornherein weitgehend festliegt* und sich daher mehr oder minder vollständig *dem Rekristallisationsprodukt aufprägen kann.* Zu der Aufgabe, die Einflüsse dieser äußeren und inneren Rekristallisationsbedingungen zu trennen und festzustellen, wollen die nachfolgenden Ergebnisse an *Steinsalz*-Rekristallisationseinkristallen charakteristische Stichproben geben. Sie zeigen, an welchen Punkten künftige systematischere Untersuchungen einzusetzen haben werden.

---

[1]) A. Smekal, ZS. f. Kristallogr. (A) **89**, 386, 1934; Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 7 bis 9.

§ 2. *Mikroskopische und ultramikroskopische Lückenbildung bei Rekristallisation gepreßter Pulverkörper.*

Zur Feststellung des Einflusses der räumlichen Stoffverteilung im Ausgangsmaterial auf die Beschaffenheit des Rekristallisationsproduktes wurde die Herstellung von Einkristallen durch *Rekristallisation gepreßter Steinsalzpulverkörper* vorgenommen[1]). Am geeignetsten hierzu erscheint die auf Sauveur zurückgehende Methode der „kritischen Spannung", die von Carpenter und Elam[2]) an Aluminium zu einem eleganten Verfahren der Einkristallgewinnung ausgearbeitet wurde. Danach werden die Preßkörper bei Zimmertemperatur mit einem bestimmten Druck plastisch verformt und anschließend mehrere Stunden dicht unter dem Schmelzpunkt getempert. Während dieser Temperung wächst ein neues Korn zu einem den ganzen Preßkörper einnehmenden Einkristall aus. Bekanntlich sind auf ähnliche Art für eine Reihe von Metallen schon früher Einkristalle hergestellt worden[3]). Bei der Übertragung auf Steinsalz ist zu berücksichtigen, daß die plastische Verformung nicht zu hoch schmelzender Metalle in Zimmertemperatur einer Verformung des Steinsalzes bei viel höheren Temperaturen entspricht[4]). Die zur Untersuchung gelangenden Preßkörper wurden sämtlich bei 150° C mit 35250 g/mm² Druck und einer Preßdauer von 1 Minute hergestellt. Das Experiment lieferte für die Erzeugung von Einkristallen durch Rekristallisation dieser Preßkörper folgende Daten: Die Preßkörper werden bei 770° C mit 350 g/mm² verformt und dann 3,5 Stunden bei 790° C getempert[5]).

Der *einkristalline* Charakter der rekristallisierten Proben wurde *röntgenographisch* sowie durch Spaltversuche nachgewiesen. Die Kristalle unterscheiden sich von den aus der Schmelze gezogenen und den natürlichen Kristallen schon äußerlich durch ihr trübes Aussehen, das durch mikroskopische Untersuchung mit 500facher Vergrößerung auf viele kleine, *im Kristall eingeschlossene Hohlräume* zurückgeführt werden konnte. Durch Präzisionsdichtebestimmungen wurde gezeigt, daß es sich hierbei tatsächlich um Hohlräume handelt. Die Dichtebestimmungen wurden mittels der Schwebemethode ausgeführt. Für die Einzelheiten der dazu verwendeten

---

[1]) Zur Herstellung der Preßkörper vgl. den Teil III dieser Untersuchung, H. G. Müller, ZS. f. Phys. **96**, 321, 1935. — [2]) H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 329. 1921. — [3]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, Ergänzungsband III/1, 1935, Tabelle 28A. — [4]) A. Smekal, ZS. f. Metallkde. **26**, 220, 1934; Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2 Ziff. 21a, Tabelle 20. — [5]) Über die Ausführung dieser Hochtemperaturverformung siehe Teil I dieser Arbeit, § 2.

Apparatur und des Versuchsganges kann auf die Arbeit von J. Köhler[1]) verwiesen werden. Die *Dichte der Lückenkristalle* ergab sich zu 2,1423 g/cm³ ± 0,014%, während die Dichte von aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellten Schmelzflußkristallen in guter Übereinstimmung mit J. Köhler zu $2{,}1653_7$ g/cm³ ± 0,008% gefunden wurde. Die Größenordnung dieser Dichteerniedrigung konnte durch *mikroskopische Auszählung der Hohlräume* gut bestätigt werden. Der Rauminhalt der Lücken betrug durchschnittlich $(0{,}5 \cdot 10^{-2})^3$ mm³; die größten erreichten gelegentlich $(2 \cdot 10^{-2})^3$ mm³. Ein Lückenkristall von 1 mm³ enthielt etwa 10^4 mikroskopisch auflösbare Hohlräume.

Die Schwebemethode läßt allein durch die Beobachtung des Schwebezustandes mit sehr großer Empfindlichkeit eine qualitative Aussage über

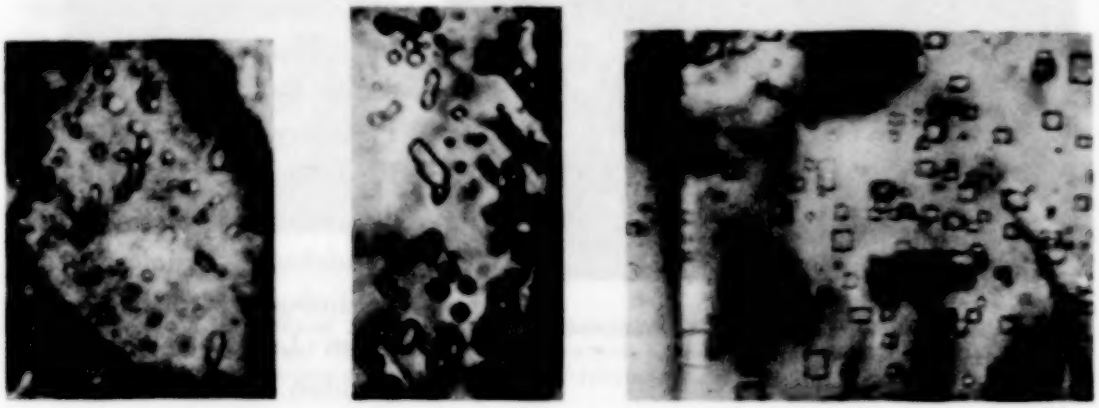


Fig. 1a. Fig. 1b. Fig. 1c.

Fig. 1. Allmähliche Umstellung der bei kürzeren Temperdauern unregelmäßig begrenzten Hohlräume zu regelmäßigen Hohlwürfeln: 1a: ½ Stunde bei 790° C, 1b: 1 Stunde bei 790° C, 1c: 3½ Stunden bei 790° C getempert. (500fach vergrößert).

die Dichteunterschiede zweier Versuchsproben zu. Auf diese Art war auch ohne weiteres zu erkennen, daß die Dichte der Schmelzflußeinkristalle erheblich größer als die der Preßkörper ist[2]). Vergleicht man die Dichten der rekristallisierten Lückenkristalle und der Preßkörper, so erhält man auf die gleiche Art wesentlich kleinere Unterschiede (etwa 0,02%), wobei auch hier den Preßkörpern die geringere Dichte zukommt.

Die Hohlräume sind bei kürzeren Temperdauern unregelmäßig begrenzt und werden allmählich zu regelmäßigen Hohlwürfeln umgestellt (Fig. 1a, 1b, 1c). Die Orientierung der Hohlwürfel stimmt in jedem Falle mit der

[1]) J. Köhler, ZS. f. Phys. **78**, 375, 1932. — [2]) Vgl. auch die von T. v. Hagen (Diss. Berlin 1919; ZS. f. Elektrochem. **25**, 375, 1919) an Preßkörpern angestellten Dichtebestimmungen.

des Kristalls überein. Die einheitliche Hohlwürfelorientierung über den ganzen Rekristallisationskristall beweist erneut seine Einkristallnatur. Die räumliche Verteilung der Hohlwürfel über den Kristall ist ungleichmäßig; neben wolkenförmigen Häufungsstellen befinden sich hohlraumarme Kristallteile. Unter dem Ultramikroskop zeigen die Lückenkristalle auch außerhalb der mikroskopisch auflösbaren Lücken einen Tyndall-Kegel, der in Fig. 2 wiedergegeben ist. Dies beweist, daß auch *Lücken von submikroskopischer Größe* vorhanden sind.

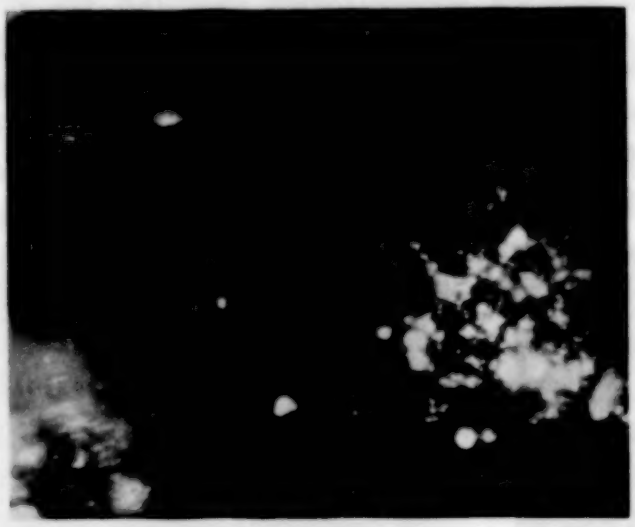
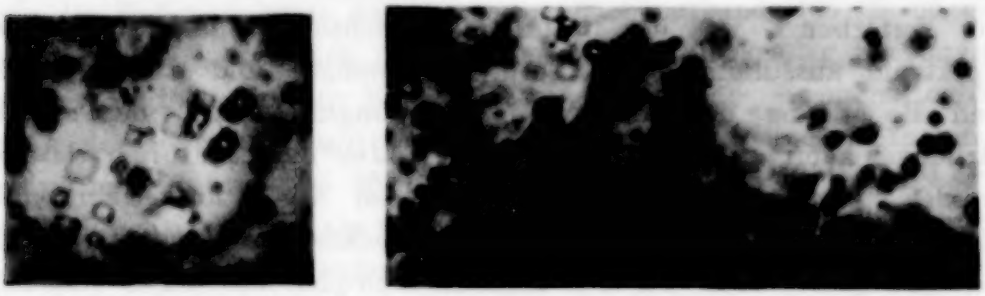


Fig. 2. Tyndall-Kegel eines Lückenkristalls (325fach vergrößert).

Das Auftreten der zuerst unregelmäßig begrenzten Hohlräume in den durch Rekristallisation der Preßkörper gewonnenen Einkristallen zeigt, daß die zur Herstellung verwendeten Drucke zur Schließung sämtlicher inneren Lücken nicht ausreichten. Der Rekristallisationsvorgang ist offenbar nicht in der Lage, diese „groben" Hohlräume durch Auffüllung zu beseitigen. Wenn die Dichte der Lückenkristalle etwas größer als jene der Preßkörper gefunden wird, so können verschiedene Gründe dafür verantwortlich sein. Die Würfelspaltkörper der Lückenkristalle besitzen eine verhältnismäßig glatte Oberfläche, während die untersuchten Preßkörper rauh und unregelmäßig begrenzt sind. Adsorbierte Luftteilchen lassen sich von einer rauhen Oberfläche schwerlich ganz entfernen und können infolgedessen eine geringe Dichteerniedrigung vortäuschen. Andererseits ist die Möglichkeit offen, daß durch die Rekristallisation im Ausgangsmaterial vorhandene Hohlräume verkleinert, sehr kleine Lücken sogar geschlossen werden. Zum Beweise dieser Möglichkeit wurde ein Schmelzflußeinkristall verformt und rekristallisiert, der infolge absichtlich schlecht ausgeführten Spaltens einen Anriß nach einer Dodekaedergleitebene besaß und damit Lücken jeder gewünschten Größe in kontinuierlicher Aufeinanderfolge. *Bei der Rekristallisation werden diese „Lücken" je nach ihrer Größe verschiedenartig angegriffen.* Die am Rande gelegenen, breitesten Stellen des Anrisses bleiben mikroskopisch unverändert,

die schmaleren werden in einzelne Hohlwürfel aufgelöst, während der mikroskopisch eben noch verfolgbare Ausläufer des Anrisses nach der Rekristallisation verschwunden ist.

Die Umstellung der zunächst unregelmäßig begrenzten Hohlräume in Hohlwürfel ist ein experimenteller Beweis dafür, daß unter allen möglichen Flächen die Würfelebene des Steinsalzes die kleinste Oberflächenenergie besitzt. Unterwirft man einen durch Rekristallisation erhaltenen Lückenkristall plastischer Verformung und erneuter Einkeimrekristallisation, so werden die Würfelhohlräume auf die neue Orientierung des Rekristallisationskornes umgestellt; wiederum wird die Würfelebene als Ebene kleinster



I. II.

Fig. 3. Umstellung der Hohlwürfel eines Lückenkristalls bei erneuter Rekristallisation auf die Orientierung des neuen Kornes (I: Korngrenze parallel, II: Korngrenze senkrecht zur Bildebene). (500 fach vergrößert.)

Oberflächenenergie ausgewählt. Wenn die Grenze des wachsenden Kornes gerade mitten durch einen Hohlwürfel hindurchgeht, so ist der dem neuen Korn zugehörige Anteil bereits auf die neue Orientierung der Würfelebenen eingestellt (Fig. 3). Die Umstellung erfolgt bei der Rekristallisationstemperatur ebenso rasch wie das Wachstum des Rekristallisationskornes; da die Umbildung der Verdampfungsfiguren an der äußeren Oberfläche allgemein mit dieser Geschwindigkeit fortschreitet[1]), dürfte die *Umstellung der Hohlwürfel durch innere Verdampfungsvorgänge* vermittelt werden[2]).

Durch die vorstehenden Versuche erscheint nachgewiesen, daß die *Rekristallisation eine ungleichförmige Raumerfüllung* der Rekristallisationsprobe *innerhalb mikroskopischer und submikroskopischer Abmessungen nur teilweise auszugleichen vermag.*

---

[1]) Siehe I. Teil, S. 279. — [2]) Der in einer früheren Mitteilung (H. G. Müller, Phys. ZS. **35**, 646, 1934) bevorzugten Möglichkeit, daß die Umstellung der Hohlwürfel durch innere Oberflächenwanderung von Kristallbausteinen erfolge, sollte daraufhin nur bei tiefen Temperaturen ein maßgeblicher Anteil zukommen.

§ 3. Photochemische Prüfung des Gitterzustandes der Rekristallisations-Einkristalle.

Ein sehr viel empfindlicheres Nachweismittel des Inhomogenitätszustandes von Salzkristallen liefert ihre *photochemische Färbbarkeit durch Ultraviolettbestrahlung*[1]). Es wurden daher vergleichende Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften von *synthetischen Steinsalzkristallen* und *daraus durch Rekristallisation hergestellten Einkristallen* angestellt. In beiden Arten von Kristallen konnte weder mikroskopisch noch ultramikroskopisch wahrnehmbare Lückenbildung gefunden werden.

Zur Ultraviolettbestrahlung der Kristalle wurde das unzerlegte Licht eines sorgfältig konstant gehaltenen Aluminiumfunkens benutzt; bezüglich der Verfärbungs- und der Entfärbungseinrichtungen, der im sichtbaren Spektrum auszuführenden Absorptionsmessungen und der Herstellung und Beseitigung des maximalen „Erregungszustandes" der Kristallfärbungen kann auf die Arbeiten von Schröder[2]) und Helbig[3]) verwiesen werden. Abweichend davon wurde bei den Absorptionsmessungen ein Geradsicht-Monochromator mit größerer Lichtstärke und besseren Dispersionseigenschaften, bei den lichtelektrisch-photometrischen Messungen ein Lindemann-Elektrometer mit geringer Einstelldauer benutzt. Die im folgenden angegebenen Absorptionskoeffizienten der Färbungen sind in allen Fällen als Differenzen der Kristallabsorptionen im gefärbten und in dem dieser Färbung vorangehenden ungefärbten Zustande bestimmt worden. Es wurden nur Färbungen untersucht, deren Absorptionskoeffizienten im Maximum der Färbungsbande bei 465 mμ kleiner als $250 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1} waren, um ein lichtelektrisches Zusammenflocken von Farbzentren durch das Meßlicht auszuschließen. Die Absorptionskoeffizienten konnten für die schwächsten Färbungen ($30 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1}) mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$, für stärkere Färbungsintensitäten auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden.

Das benutzte Kristallmaterial war der Grundkristallschicht von aus der Schmelze gezogenen Kristallen aus reinstem Kahlbaum-NaCl mit Analysenschein entnommen. Sämtliche Kristalle wurden in Form von Würfelspaltplättchen mit 1,0 bis 1,2 mm Dicke untersucht. Die zur Untersuchung gelangenden rekristallisierten Kristalle wurden unter verschiedenen Wachstumsbedingungen hergestellt, und zwar: 1. mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 0,144 mm/min bei 570° C nach vorangegangener plastischer Verformung mit 1200 g/mm^2 bei 400° C,

[1]) A. Smekal, Handb. d. Phys. (a. a. O.), Ziff. 11. — [2]) H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. — [3]) K. Helbig, ebenda **91**, 573, 1934.

2. mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 2,930 mm/min bei 670° C nach vorangegangener plastischer Verformung mit 1200 g/mm² bei 400° C, 3. mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 0,398 mm/min bei 670° C nach vorangegangener plastischer Verformung mit 1000 g/mm² bei 400° C, 4. mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von etwa 6,5 mm/min bei 770° C nach vorangegangener plastischer Verformung mit 1000 g/mm² bei 400° C.

Die mit verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten rekristallisierten und die nicht rekristallisierten Vergleichs-Schmelzflußkristalle jeweilig gleicher Wärmevergangenheit stimmten hinsichtlich der Spektralverteilung der Färbungsbande und der spezifischen Erregung (9,2%), sowie der Halbwertsbreite der unerregten Färbungsbande (85 bis 86 mμ) überein, unterschieden sich nur hinsichtlich der Stärke der Färbungen. Daher ist im folgenden zur Kennzeichnung der Färbungseigenschaften die Angabe des *Absorptionskoeffizienten k_u der unerregten Färbung im Maximum ihrer Absorptionsbande bei* 465 mμ ausreichend. Die k_u-Werte gleichartig behandelter Kristalle, die aus verschiedenen Schmelzflußkristallen stammen, weisen zum Teil beträchtliche Schwankungen auf. Nur für Spaltplättchen aus derselben Kristallschicht ist innerhalb der Meßfehler eine quantitative Übereinstimmung der Färbungseigenschaften zu erwarten, wie durch Ergebnisse von Helbig (l. c.) und eigene Kontrollversuche bestätigt werden konnte. Daher wurde jeder Rekristallisationskristall bezüglich des Anstiegs der unerregten Maximalabsorption mit der Dauer der Ultraviolettbestrahlung verglichen mit einem nicht rekristallisierten Schmelzflußkristall, der aus der Grundkristallschicht desselben Ausgangskristalls stammte und zudem der gleichen Wärmebehandlung unterworfen worden war, um etwaige Temperwirkungen mit Sicherheit auszuschließen[1]). Ähnliche Vergleichsmessungen wurden für den zeitlichen Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung bei möglichst übereinstimmender Farbzentrenzahl angestellt. Im allgemeinen wurden für jede Meßreihe fünf Paare gleichartig behandelter Vergleichskristalle untersucht.

A. Zeitlicher Anstieg der Färbungsintensität. Die Zunahme der Färbungsabsorption mit der Bestrahlungsdauer für konstante Bestrahlungsbedingungen ist für vier Versuchspaare in den Fig. 4 bis 7 dargestellt. Die gemittelten Differenzen der Färbungsabsorptionskoeffizienten zwischen Rekristallisations- und Vergleichskristallen wurden für die vier Versuchsgruppen in Tabelle 1 zusammengestellt.

[1]) H. J. Schröder, a. a. O.

Tabelle 1. Zusammenfassende Darstellung der Unterschiede der Färbungsabsorptionskoeffizienten von unter verschiedenen Wachstumsbedingungen hergestellten Rekristallisationskristallen und getemperten Schmelzflußkristallen.

Verformung	1200 g/mm² bei 400° C		1000 g/mm² bei 400° C	
Rekristallisationstemperatur	570° C	670° C	670° C	770° C
Kornwachstumsgeschwindigkeit . .	0,144 mm/min	2,930 mm/min	0,398 mm/min	6,5 mm/min
Wärmebehandlung der Vergleichskristalle . .	35 min bei 570° C	5 min bei 670° C	20 min bei 670° C	3 min bei 770° C
Ultravioletbestrahlungsdauer in Minuten	Mittlere Differenz des maximalen Absorptionskoeffizienten der unerregten Färbungen des Rekristallisationskristalls und des Vergleichskristalls in 10^{-3} mm^{-1}			
3	4,4	6,5	6,5	4,0
6	2,7	14,1	9,7	7,8
9	— 1,7	35,2	15,1	8,6
12	— 5,4	42,0	12,9	13,2
15	— 3,9	43,7	24,7	12,5
20	2,6	35,0	23,6	21,8
25	1,5	—	—	27,8
28	—	29,0	13,5	—
30	— 1,0	—	—	29,2

Der allgemeine Verlauf der nicht rekristallisierten Vergleichskristalle stimmt mit den Befunden von Schröder und Helbig überein. Danach entsprechen dem steilen Anfangsanstieg die gegen die Wärmebewegung und die entfärbenden Bestandteile des Funkenlichtes unempfindlicheren „stabileren" Farbzentren, dem flachen Weiterverlauf dagegen leicht entfärbbare „labile" Zentren. Die Färbungskurven der Rekristallisationskristalle zeigen einen ähnlichen Verlauf, so daß auch hier stabilere und labilere Zentren unterschieden werden können.

1. Die bei 570° C rekristallisierten Kristalle, die mit 1200 g/qmm bei 400° C verformt worden waren, stimmen in ihrer Wachstumsgeschwindigkeit von 0,144 mm/min mit der Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelzflußkristalle nahe überein. Die Färbungskurven beider Kristalle zeigen nur geringe Unterschiede (Fig. 4). Danach muß *die Zahl der entstandenen Farbzentren sowie der durch sie bezeichneten Kristallbaufehler in beiden Fällen ungefähr gleich groß* sein. Lediglich der Anfangsanstieg ist für die rekristallisierten Kristalle merklich steiler und deutet eine geringe Vermehrung der stabilen Zentren an.

2. Werden die Verformungsbedingungen festgehalten (1200 g/mm² bei 400° C), die Rekristallisation jedoch bei 670° C ausgeführt, dann bleibt

der Gitterzustand der Rekristallisationsprobe der gleiche, das Rekristallisationsprodukt hingegen ist mit einer 20*mal größeren Wachstumsgeschwindigkeit* gebildet worden. Die aus den Färbungskurven (Fig. 5) zu folgernde *erhebliche Vermehrung der Kristallbaufehler ist somit allein dem Einfluß der vergrößerten Kristallisationsgeschwindigkeit zuzuschreiben.* Wiederum zeigt die Färbungskurve eine besondere Zunahme der stabilen Farbzentren

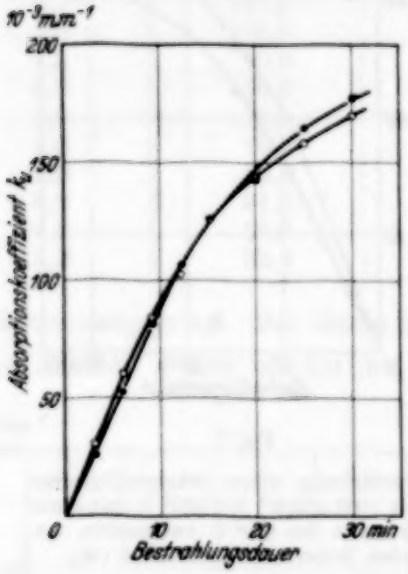


Fig. 4.

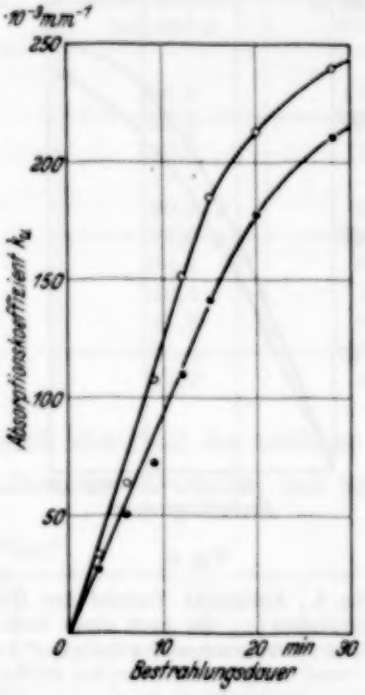


Fig. 5.

Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der Ultraviolettverfärbung eines rekristallisierten Kristalles (○), der nach einer Verformung mit 1200 g/mm² bei 400° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von 0,144 mm/min bei 570° C entstanden ist, und eines 35 Minuten bei 570° C getemperten Schmelzflußkristalles (●).

Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Ultraviolettverfärbung eines rekristallisierten Kristalles (○), der nach einer Verformung mit 1200 g/mm² bei 400° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von 2,930 mm/min bei 670° C entstanden ist, und eines 5 Minuten bei 670° C getemperten Schmelzflußkristalles (●).

3. Die bei 400° C mit 1000 g/mm² verformten, bei 670° C rekristallisierten Einkristalle zeigen demgegenüber eine geringere Vergrößerung des zeitlichen Anstiegs der Ultraviolettfärbung als die Vergleichskristalle (Fig. 6). Die Wachstumsgeschwindigkeit ist hier nur etwa dreimal so groß wie im Falle 1. Doch können hier die Einflüsse vom Verformungszustand des Ausgangsmaterials und von der Wachstumsgeschwindigkeit nicht getrennt werden. Gegenüber dem Falle 2 erscheint bestätigt, daß *die Höhe der Rekristallisationstemperatur allein nicht für den Gitterzustand des Rekristallisationskornes maßgebend* ist.

4. Die wie bei 3. verformten, bei 770° C mit größter Geschwindigkeit ausgewachsenen Rekristallisationskristalle scheinen eine Sonderstellung einzunehmen. Statt einer nochmaligen Zunahme der Färbungsunterschiede tritt (Fig. 7) im Vergleich zu den bei 670° C rekristallisierten Proben gleicher Vorgeschichte eine geringe Abnahme auf (Tabelle 1). Eine eingehendere

Fig. 6.

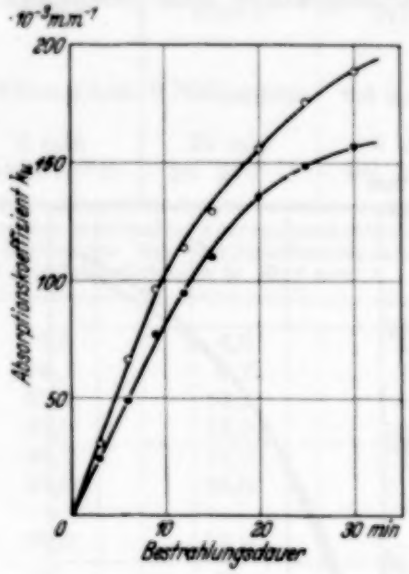


Fig. 7.

Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Ultraviolettverfärbung eines rekristallisierten Kristalles (○), der nach einer Verformung mit 1000 g/mm² bei 400° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von 0,398 mm/min bei 670° C entstanden ist, und eines 20 Minuten bei 670° C getemperten Schmelzflußkristalles (●).

Fig. 7. Zeitlicher Verlauf der Ultraviolettverfärbung eines rekristallisierten Kristalles (○), der nach einer Verformung mit 1000 g/mm² bei 400° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von etwa 6,5 mm/min bei 770° C entstanden ist, und eines 3 Minuten bei 770° C getemperten Schmelzflußkristalles (●).

Diskussion, die mangels weiterer Versuchsergebnisse hier jedoch nicht ausgeführt werden soll, spricht dafür, daß bei 770° C die eutektischen Schmelzen eine wesentliche Beeinträchtigung der Rekristallisationsfolgen für den Gitterzustand ergeben müssen.

B. Zeitlicher Verlauf der Entfärbung. Die unter konstanten Bedingungen mit dem unzerlegten Licht einer Bogenlampe vorgenommenen Entfärbungsversuche wurden nur bei Kristallpaaren der Fälle 1 und 4 durchgeführt. Die zeitliche Abnahme der Maximalabsorption der Färbungen ist in Fig. 8 und 9 sowie in Tabelle 2 wiedergegeben. Sämtliche Kurven zeigen einen von der Beseitigung „labiler" Farbzentren herrührenden Anfangsabfall, gefolgt von einem allmählichen Abklingen der Färbung durch Zerstörung stabilerer Farbzentren. *Der steile Anfangsabfall ist für die rekristallisierten Proben bei großer Wachstumsgeschwindigkeit am*

Tabelle 2. Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung von unter verschiedenen Wachstumsbedingungen hergestellten Rekristallisationskristallen und getemperten Schmelzflußkristallen.

Entfärbungsdauer in Min.	k_u = Absorptionskoeffizient der unerregten Färbung im Bandenmaximum bei 465 mμ in 10^{-3} mm^{-1}.			
	Verformt: 1000 g/mm² bei 400° C; rekristallisiert bei 770° C	Vergleichskristall; getempert 3 Min. bei 770° C	Verformt: 1200 g/mm² bei 400° C; rekristallisiert bei 570° C	Vergleichskristall; getempert 35 Min. bei 570° C
0,0	157,0	156,0	156,8	157,4
0,5	127,5	137,5	128,8	128,3
1,0	103,0	125,0	110,8	118,4
1,5	90,6	115,0	—	—
2,0	86,6	107,0	90,9	99,1
3,0	78,0	100,0	77,3	89,0
4,0	72,2	94,5	64,2	82,5
6,0	66,8	89,0	49,4	73,8
8,0	61,6	83,9	41,3	68,6
13,0	57,7	77,0	31,4	57,0
18,0	55,4	69,7	27,0	47,6

stärksten ausgeprägt. Bei ihnen ist demnach die *Zahl der leichtest entfärbbaren Zentren größer als bei den rekristallisierten Kristallen mit geringerer*

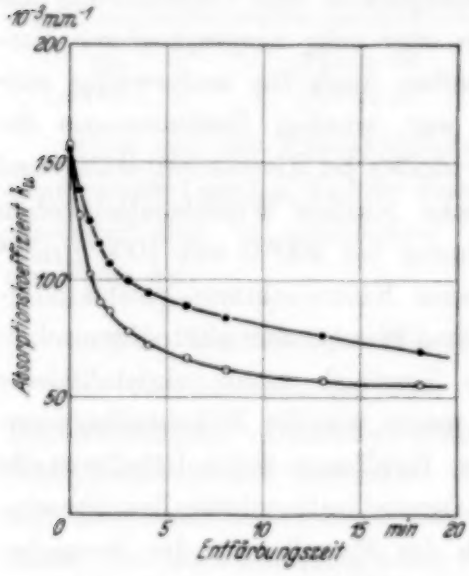


Fig. 8.

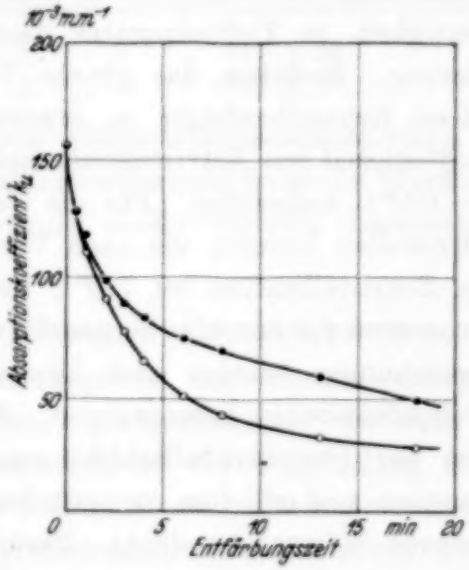


Fig. 9.

Fig. 8. Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung eines rekristallisierten Kristalles (○), der bei 770° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von etwa 6,5 mm/min nach vorangegangener Verformung mit 1000 g/mm² bei 400° C entstanden ist, und eines 3 Minuten bei 770° C getemperten Schmelzflußkristalles (●).

Fig. 9. Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung eines rekristallisierten Kristalles (○), der bei 570° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von 0,144 mm/min nach vorangegangener Verformung mit 1200 g/mm² bei 400° C entstanden ist, und eines 35 Minuten bei 570° C getemperten Schmelzflußkristalles (●).

Wachstumsgeschwindigkeit, während die Schmelzflußkristalle die wenigsten labilen Zentren besitzen. Der Kurvenverlauf bei größeren Entfärbungszeiten berechtigt zu der Vermutung, daß den Rekristallisationskristallen mit zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit eine größere Zahl von schwer entfärbbaren Zentren zukommt, wie bereits aus den Färbungskurven hervorgegangen ist.

Aus den Versuchen über die Ultraviolettfärbung von Rekristallisationseinkristallen geht hervor, daß die Rekristallisation bei Abwesenheit mikroskopischer oder ultramikroskopischer Lückenbildung in allen untersuchten Fällen eine *amikroskopische Lückenbildung* hervorbringt, die außerhalb des Störbereichs eutektischer Verunreinigungsschmelzen *desto größer* ist, *je stärker die Wachstumsgeschwindigkeit der Rekristallisationskristalle* die Wachstumsgeschwindigkeit der zum Vergleich herangezogenen Schmelzflußkristalle übertrifft.

§ 4. Lückenbildung und Zerreißfestigkeit.

Ein weiteres Hilfsmittel zum Nachweis amikroskopischer Kristallbaufehler bildet die Zerreißfestigkeit, insbesondere in Tieftemperatur. Nach Burgsmüller[1]) bewirkt der lückenbildende Einbau von $SrCl_2$ in Steinsalz-Schmelzflußkristalle in Zimmertemperatur eine Vergrößerung der Zugfestigkeit, in Tieftemperatur dagegen eine sehr ausgesprochene Verminderung. Nachdem das gleiche Verhalten auch für anderweitig entstandene Kristallbaufehler zu erwarten war, wurden *Bestimmungen der Zerreißfestigkeit von Rekristallisationseinkristallen bei Zimmertemperatur und bei* — 190° C ausgeführt. Für die Versuche wurden Würfelspaltstäbchen aus Kristallen benutzt, die nach Verformung bei 400° C mit 1000 g/mm² durch Rekristallisation bei 770° C mit einer Kornwachstumsgeschwindigkeit von etwa 6,5 mm/min hergestellt waren. Wie bei den photochemischen Untersuchungen wurden auch hier zum Vergleich nicht rekristallisierte Würfelspaltstäbchen herangezogen. Sie waren wie die Rekristallisationsproben der Grundkristallschicht reinster Kahlbaum-Schmelzflußkristalle entnommen und erhielten eine mit den Rekristallisationskristallen übereinstimmende Wärmebehandlung. Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsausführung in Zimmertemperatur und bei — 190° C kann auf die Arbeiten von Burgsmüller (l. c.) verwiesen werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3, Burgsmüllers Ergebnisse zum Vergleich in Tabelle 4 angeführt. Die beiderseits untersuchten Schmelzflußkristalle unterscheiden sich nur wenig bezüglich Reinheitsgrad und

[1]) W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **80**, 299, 1933; **83**, 317, 1933.

Vorgeschichte und zeigen praktisch den gleichen Festigkeitsverlauf. *Bei den Rekristallisationskristallen findet sich* dagegen *ein völlig andersartiges Festigkeitsverhalten, das* indes *dem von Schmelzflußkristallen mit* 0,0050 Mol-% $SrCl_2$ *nahesteht.*

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalz-Schmelzflußkristallen und Rekristallisationseinkristallen.

Temperatur in ° C	Zerreißfestigkeit in g/mm²			
	Schmelzflußkristalle		Rekristallisationskristalle	
	Kahlbaum-Material 3 Min. bei 770° C getempert	Anzahl der gemittelten Versuche	Verformt bei 400° C mit 1000 g/mm²; rekristallisiert bei 770° C, Kornwachstumsgeschwindigkeit 6,5 mm/min	Anzahl der gemittelten Versuche
20	242 ± 14	14	356 ± 22	7
— 190	527 ± 9	4	352 ± 31	6

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalz-Schmelzflußkristallen mit und ohne Fremdzusatz nach W. Burgsmüller.

Temperatur in ° C	Zerreißfestigkeit in g/mm²	
	Reinste Schmelzflußkristalle	Schmelzflußkristalle mit 0,0050 Mol.-% $SrCl_2$-Gehalt
20	213 ± 10	317 ± 26
— 190	514 ± 11	349 ± 30

Auch aus der Zerreißfestigkeit von Rekristallisationseinkristallen muß somit gefolgert werden, daß der Rekristallisationsvorgang bei großer Wachstumsgeschwindigkeit in erheblichem Ausmaße amikroskopische Lückenbildung zur Folge hat.

§ 5. Zusammenfassende Besprechung der Versuchsergebnisse

Im Vorstehenden ist über mikroskopische und ultramikroskopische Beobachtungen, Dichtebestimmungen, photochemische Befunde und Festigkeitsversuche berichtet, die sämtlich zu der Feststellung führen, *daß Rekristallisationseinkristalle den Charakter von „Lückenkristallen" besitzen* Die Lückenbildung kann zwei verschiedene Ursachen haben: *Lückenbildung infolge des Kornwachstums* und *Lückenbildung durch unvollständige Ausfüllung bereits vorhandener Lücken der Rekristallisationsproben.* Die erstere ist amikroskopischer Natur, die letztere kann bis zu mikroskopischer Sichtbarkeit anwachsen. Da plastische Verformung stets eine beträchtliche Vermehrung amikroskopischer Baufehler zur Folge hat[1]), werden

[1]) A. Smekal, Handb. d. Phys. (a. a. O.), Ziff. 22B.

bei der Rekristallisation immer beide Ursachen zusammen wirken. *Die aus den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Kristallwachstums folgende Vermehrung der Kristallbaufehler mit zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt sich bei der Rekristallisation, sobald der Verformungsgrad der Rekristallisationsproben festgehalten wird.*

Unterschiede im Gitterzustand von Aluminium-Schmelzflußkristallen und daraus hergestellten Rekristallisationseinkristallen sind, während die vorstehenden Versuche bereits im Gange waren, von Dehlinger und Gisen[1]) mitgeteilt worden. Es wurden Verschiedenheiten der Dehnungskurven sowie der Intensität der Röntgendrehkristallreflexionen festgestellt und mit einer stärkeren submikroskopischen Mosaikstruktur der Rekristallisationskristalle in Verbindung gebracht, die nicht ausschließlich auf die Wirkungen von Fremdstoffen zurückführbar erscheint. Diese Feststellungen sind mit den obigen qualitativ in Übereinstimmung. Da die genannten Versuche nur bei bestimmten festgehaltenen Rekristallisationsbedingungen ausgeführt sind, fehlt bei ihnen namentlich die Erkenntnis, daß die Fehlstruktur des Rekristallisationskornes von der Kornwachstumsgeschwindigkeit abhängt und daher unter Umständen von jener des Schmelzflußkristalles *nicht* merklich verschieden zu sein braucht.

Die in Tabelle 3 festgestellte Tatsache, daß ein *Steinsalzlückenkristall* in Zimmertemperatur eine höhere Zugfestigkeit besitzt, als der lückenärmere Schmelzflußkristall, zeigt, daß hier eine *Zunahme der Plastizität und Verfestigbarkeit* stattgefunden hat. Es scheint, daß das Bestehen einer bestimmten Menge von amikroskopischen Lücken den Kristall innerlich „gelenkiger" macht. Man kann dies einleuchtend finden, wenn man bedenkt, daß die Betätigung von Gleitebenen von Anfang an mit einer Vermehrung der Kristallbaufehler verknüpft ist und daß die hierzu erforderliche Volumenvergrößerung durch bereits vorhandene Lücken erleichtert wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für vielfache Förderung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juni 1935.

---

[1]) U. Dehlinger, Phys. ZS. **34**, 836, 1933; U. Dehlinger u. F. Gisen, ebenda **35**, 862, 1934.

Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge.

III. Versuche an Steinsalz-Preßkörpern.

Von **Horst Guido Müller** in Halle a. d. S.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Die Zerreißfestigkeit von getemperten Steinsalzpreßkörpern zeigt qualitativ die gleiche Abhängigkeit von Glühtemperatur und Temperdauer wie bei metallischen Preßkörpern. Die beobachteten Kornvergröberungen beruhen nicht auf Rekristallisation durch Kornneubildung, jedoch besteht die Möglichkeit, daß die Geschwindigkeit der Kornvergröberung und die Geschwindigkeit sichtbaren Wachstums von Rekristallisationskörnern miteinander zusammenfallen.

Die beiden vorangehenden Teile dieser Arbeit enthalten bereits zahlreiche Feststellungen, aus denen die *Gleichartigkeit der Rekristallisationserscheinungen von Metallen und Salzkristallen* entnommen werden kann, wobei sie über die an Metallen gefundenen Tatsachen allerdings in wesentlichen Punkten hinausgehen. Einen weiteren Beitrag zu der grundsätzlichen Übereinstimmung der Rekristallisationseigenschaften von Metallen und Salzen stellen die nachfolgenden Ergebnisse an gepreßten Pulverkörpern aus Steinsalz dar, die in Verbindung mit der Einkeimrekristallisation aus solchen Proben angestellt worden waren.

§ 1. Herstellung und Festigkeit der Preßkörper.

Als Ausgangsmaterial zu den Versuchen diente reinstes Steinsalz der Firma de Haen mit Analysenschein und der Fabrikationsnummer 196 in feinkörniger Pulverform. Die mittlere Korngröße wurde stets gleich gewählt und durch Siebung zwischen die Grenzen von 0,28 und 0,23 mm Kantenlänge eingeengt. Zur Herstellung eines Preßkörpers wurden stets 0,7 g NaCl-Pulver verwendet.

Die zur *Herstellung der Preßkörper* notwendigen Drucke wurden in einer einfachen Preßapparatur mittels Hebelübertragung erzeugt. Die Körper wurden in einer Matrize aus gehärtetem Stahl gepreßt; zur Pressung selbst diente ein Stempel aus dem gleichen Material. Die Matrize bestand aus einem Teller, der als Unterlage diente, einem innen konisch ausgebohrten Mantelstück und dem eigentlichen dreiteiligen Matrizenstück mit einer zylindrischen Bohrung von 20 mm^2 Querschnitt. Diese Matrizenform wurde gewählt, um ein leichtes Herausnehmen der Preßkörper zu gewährleisten. Die Wandung der inneren Bohrung war sorgfältig poliert, um die Reibungsverluste längs der Matrizenwandung möglichst herabzusetzen.

Die Matrize wurde mit einem elektrischen Ofen umgeben, so daß die Preßtemperaturen von Zimmertemperatur bis 400° C beliebig variiert werden konnten; Temperaturen über 400° C mußten wegen Zunderns des Matrizenmaterials vermieden werden. Die Apparatur lieferte einen Maximaldruck von 57500 g/mm².

Da sich die Reibungseffekte längs der Matrizenwandung nicht ausschalten ließen, waren die Preßkörper in ihrer Länge verschieden starken Preßdrucken unterworfen, was im allgemeinen auch an ihrer Oberflächenbeschaffenheit zu erkennen war. In Übereinstimmung mit den Feststellungen von T. v. Hagen[1]) hängt das Aussehen der Preßkörper überdies vom Preßdruck und der Preßtemperatur ab und von der Dauer des Preßversuches, wie nach den Versuchen von Rinne[2]) über das Fließen fester Stoffe zu erwarten war. Für Pressungen in Zimmertemperatur bei konstanter Preßzeit von einer Minute und Drucken bis zu 12750 g/mm² gleichen die Preßkörper äußerlich der ursprünglichen pulverigen Substanz, bei 12750 g/mm² erscheint auf der gepreßten, dem Druckstempel anliegenden Oberfläche eine „glasige" Schicht, deren Dicke mit steigendem Druck zunimmt, bis schließlich (ab 41800 g/mm²) die ganze Preßkörperlänge (hier etwa 17 mm) glasiges Aussehen hat. Bei gleichen Drucken und Preßtemperaturen nimmt mit wachsender Preßzeit die Dicke der glasigen Schicht zunächst rasch zu und nähert sich für sehr lange Preßzeiten asymptotisch einem Endwert. Für Pressungen bei Zimmertemperatur ist diese Abhängigkeit in Fig. 1 wiedergegeben.

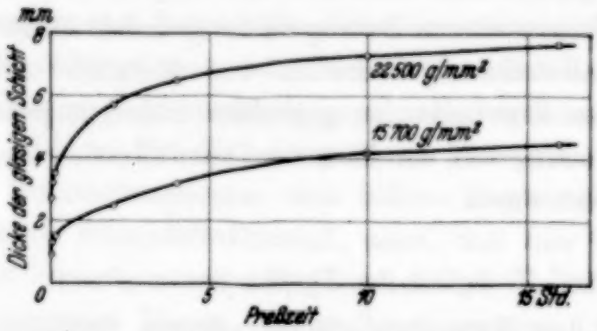


Fig. 1. Abhängigkeit der Dicke der glasigen Schicht der Preßkörper von der Preßzeit für Pressungen bei Zimmertemperatur und konstant gehaltene Drucke.

Um zu entscheiden, ob man bei völlig gleichen Herstellungsbedingungen gleichartige Preßkörper erhält, wurde die *Zerreißfestigkeit der Preßkörper* zu bestimmen gesucht. Die benutzte Zerreißapparatur erlaubte mittels Hebelübertragung 1:10 und Schwimmer eine kontinuierliche und stoßfreie Belastung der Preßkörper. Die Unsicherheit in der Ablesung betrug nur wenige Promille. Die obere Fassung der Zerreißproben wurde an ein nach allen Seiten drehbares Gelenk angeschraubt, die untere Fassung mittels einer kegelförmigen Stahlspitze gleichfalls drehbar an der Unter-

[1]) T. v. Hagen, Diss. Berlin 1919; ZS. f. Elektrochem. **25**, 375, 1919. — [2]) F. Rinne, ZS. f. Kristallogr. **61**, 389, 1925.

seite eines feststehenden Hakens eingehängt. Die Zentrierung der Proben erfolgte auf einer besonderen Zentrierbank. Das Einkitten in die Fassungen konnte mit Siegellack vorgenommen werden, dessen Nachgiebigkeit geringe Zentrierfehler von selbst ausgleicht. Wegen der oben erwähnten Längsinhomogenität der Preßkörper zerrissen sie am Rande jener Fassung, auf deren Seite geringere Preßdrucke gewirkt hatten. Der Abstand dieser Fassung von der gepreßten Oberfläche wurde daher in allen Fällen gleich lang gewählt (14 mm). Die ermittelte Zerreißfestigkeit bezieht sich somit allein auf diesen Querschnitt der Preßkörper. Es zeigte sich, daß die Reißflächen glasiger Versuchskörper sich aus *innerkristallinen Bruchflächen* zusammensetzen.

Die Zerreißversuche ergaben, daß die bei Zimmertemperatur hergestellten Preßkörper Streuungen der Zugfestigkeit von mehr als 100% aufwiesen. Daher wurden derartige Körper von weiteren Untersuchungen ausgeschaltet. Bei höheren Preßtemperaturen sinkt die zur Herstellung glasiger Körper erforderliche Verformungsschwelle. Unter gleichen Versuchsbedingungen steigt die Zerreißfestigkeit mit der Preßtemperatur an, wobei die Streubereiche abnehmen. Für Pressungen mit 35250 g/mm² Druck und einer Minute Preßdauer ist die Streuung bei 150° C am kleinsten. Größere Drucke bzw. längere Preßzeiten verschieben dieses Optimum gegen tiefere Temperaturen, kleinere Drucke bzw. kürzere Preßzeiten gegen höhere. Eine weitere Steigerung der Preßtemperatur bewirkt einen Abfall der Zerreißfestigkeit, die Streuung der Einzelwerte nimmt wieder zu. Wie eine Betrachtung der Zerreißflächen ausweist, ist dieser Zugfestigkeitsabfall mit einer *während des Preßvorganges eintretenden Kornvergröberung* verbunden. Das Auftreten einer derartigen Kornvergröberung während des Preßvorganges haben bereits Hanemann und Vogel[1]) an Aluminium und Aluminiumlegierungen beobachtet.

§ 2. Korngröße und Zerreißfestigkeit getemperter Preßkörper.

Die im folgenden zur Untersuchung gelangenden Preßkörper wurden sämtlich bei 150° C mit 35250 g/mm² Druck und einer Preßdauer von einer Minute hergestellt. Anschließend wurden sie bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange geglüht. Die dabei eintretende Kornvergröberung spiegelt sich in der *Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit der Preßkörper von der Glühdauer und Glühtemperatur* wieder, die in den Fig. 2 und 3 dargestellt ist. Die eingezeichneten Punkte sind Mittelwerte aus durchschnittlich 12 Einzelversuchen. Für jeden Preßkörper wurde die Zerreißfläche mikroskopisch eingehend untersucht und in ihrer Korngröße

[1]) H. Hanemann u. R. Vogel, Hausz. f. Aluminium 1932, S. 3, Nr. 1/2.

mit andersartig behandelten Versuchsproben verglichen. Fig. 2 gibt den *Einfluß der Temperhöhe auf die Zerreißfestigkeit* für Glühzeiten von einer Stunde und 12 Stunden wieder (Tabelle 1). Einstündig getemperte Preß-

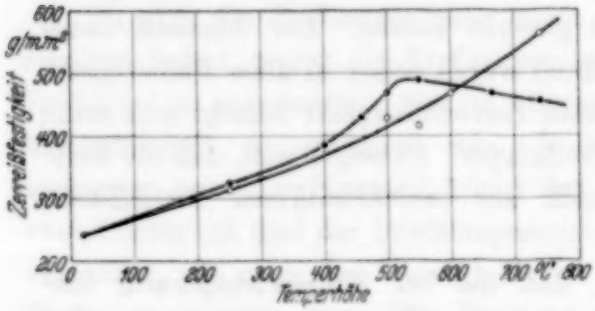


Fig. 2. Einfluß der Temperhöhe auf die Zerreißfestigkeit getemperter Preßkörper für Glühzeiten von einer Stunde(o) und 12 Stunden (●).

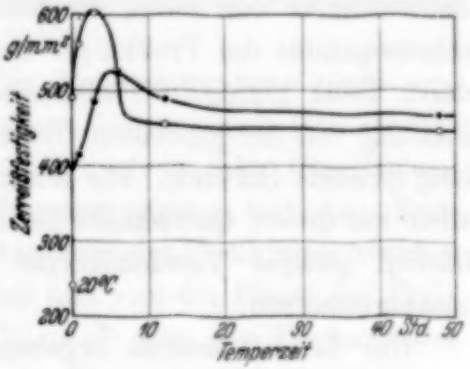


Fig. 3. Zerreißfestigkeit getemperter Preßkörper für verschiedene Temperzeiten bei 550° C (●) und bei 740° C (o).

körper zeigen einen stetigen Anstieg der Zerreißfestigkeit mit der Temperhöhe bei unverändert bleibender Korngröße. Die Werte für 500 und 550° C fallen um einen Betrag aus, der innerhalb der mittleren Streuung der Festigkeitswerte gelegen ist. Für Glühdauern von 12 Stunden nimmt die Zerreißfestigkeit mit steigenden Temperhöhen zunächst stärker zu, erreicht jedoch in der Umgebung von 550° C ein Maximum und fällt dann ab, so daß die Festigkeitswerte der 12 Stunden bei 740° C getemperten Preßkörper über 100 g/mm² unter denen der nur eine Stunde getemperten liegen. Die Temperungen bis 550° C im Gebiet des Festigkeitsanstiegs ergeben wiederum keine merkliche Gefügeänderung; erst 12 Stunden oberhalb 550° C getemperte Preßkörper zeigen deutlich größere Körner. *Die Körner sind desto größer, je steiler der Abfall der Festigkeit mit der Temperatur.*

Tabelle 1. Einfluß der Temperhöhe auf die Zerreißfestigkeit Z ein- und zwölfstündig getemperter Steinsalzpreßkörper.

Temperstufe in °C	Z in g/mm²		Temperstufe in °C	Z in g/mm²	
	Temperdauer: 1 Std.	Temperdauer: 12 Std.		Temperdauer: 1 Std.	Temperdauer: 12 Std.
20	242 ± 9,9	242 ± 9,9	550	415 ± 12,3	488 ± 30,4
250	313 ± 11,3	324 ± 8,0	600	467 ± 19,6	—
400	—	382 ± 12,6	665	—	468 ± 16,8
460	—	429 ± 21,0	740	562 ± 22,0	455 ± 22,4
500	427 ± 22,3	467 ± 14,7			

In Fig. 3 ist die *Zerreißfestigkeit für verschiedene Temperzeiten bei* 550 *und* 740° C wiedergegeben (Tabelle 2). Qualitativ stimmen beide Kurven in ihrem Verlauf überein. Kurze Temperdauern bewirken einen starken

Tabelle 2. Einfluß der Temperdauer auf die Zerreißfestigkeit Z getemperter Steinsalzpreßkörper (getempert bei 550 und 740° C).

Temperdauer in Stunden	Z in g/mm²		Temperdauer in Stunden	Z in g/mm²	
	Temperstufe: 550° C	Temperstufe: 740° C		Temperstufe: 550° C	Temperstufe: 740° C
0	398 ± 14,4	491 ± 19,6	6	524 ± 37,6	527 ± 24,2
1	415 ± 12,3	562 ± 22,0	12	488 ± 30,4	455 ± 22,4
3	486 ± 23,0	603 ± 10,6	48	468 ± 19,0	448 ± 15,3

Anstieg der Zerreißfestigkeit. Die Kurven zeigen dann ein gut ausgeprägtes Maximum und nähern sich für lange Zeiten einem konstanten Endwert. Der Anfangsanstieg ist für die 740° C-Temperung steiler als für die 550° C-Temperung, das Maximum der Zerreißfestigkeit wird bereits bei 2,5 Stunden gegenüber 5,5 Stunden erreicht und ist um 80 g/mm² höher. Der nachfolgende Abfall ist für die Temperung bei 740° C ebenfalls steiler und bewirkt ein Überschneiden der beiden Kurven, so daß der Endwert für 740° C merklich unter dem 550° C-Wert liegt. Die für 0 Stunden Temperzeit eingetragenen Werte kennzeichnen den Einfluß der Anheizdauer, die sich für alle Temperhöhen aus der konstant gehaltenen Anheizgeschwindigkeit von 3° C/min ergab. Die Preßkörper mußten langsam und kontinuierlich auf höhere Temperatur gebracht werden, weil sie bei plötzlicher Erhitzung infolge starker innerer Spannungen vollständig zersprangen. Die Korngrößenuntersuchung der verschieden lange bei 550 und 740° C getemperten Preßkörper zeigte für beide Temperhöhen mit wachsenden Temperzeiten bis zur Erreichung des Festigkeitsmaximums wiederum keine sichtbare Veränderung der Körner. *Das Gebiet des steilen Abfalls der Festigkeitskurve* dagegen *ist durch starkes Kornwachstum gekennzeichnet.* 12 und 48 Stunden bei 740° C getemperte Proben zeigen übereinstimmend grobes Korn, das noch merklich gröber ist, als das der 48 Stunden bei 550° C getemperten Preßkörper.

§ 3. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die erhaltene Abhängigkeit der Zugfestigkeit getemperter Preßkörper von Glühhöhe und Glühdauer deutet auf das Zusammenwirken zweier Vorgänge. *Die anfängliche Zunahme der Festigkeit und der Preßbarkeit bei wachsender Preßtemperatur und Preßdauer, sowie der Anstieg der Festigkeit getemperter Preßkörper mit der Temperhöhe und der Temperzeit bei unveränderter Korngröße, sind zurückzuführen auf ein stärkeres Zusammenbacken der Einzelkristallite mit zunehmender Temperatur und Berührungsdauer.* Der *Festigkeitsabfall im Gebiete nachgewiesener Kornvergröberung* muß mit eben dieser Kornvergröberung zusammenhängen. Denn die Wirksamkeit der höher verfestigten korngrenzennahen Kristallteile muß bei

feinkristallinen Stoffen jene des minder verfestigten Innern der Körner zurückdrängen, so daß eine Abnahme der innerkristallinen Festigkeit bei Zunahme der Korngröße eintritt.

Die Ergebnisse der Korngrößenuntersuchung und der gefundene Verlauf der Zerreißfestigkeit getemperter Preßkörper stimmen überein mit Resultaten aus Versuchen an Vielkristallen anderer kristallisierter Stoffe. So finden Sauerwald und Mitarbeiter[1]) und Trzebiatowski[2]) an geglühten Metallpreßkörpern einen Abfall der Festigkeit und der Brinellhärte. Eine Zunahme der Kohäsion bei abnehmender Korngröße, wie sie für Steinsalz nach den vorliegenden Ergebnissen in Tabelle 3 zum Ausdruck gebracht ist, konnten ferner Masing und Polanyi[4]) an Zinkproben, T. v. Hagen an nichtmetallischen Stoffen und E. Koch-Holm[5]) an vielkristallinem Graphit nachweisen.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit des Steinsalzes von der Korngröße.

Preßkörper. Material: de Haen-Na Cl 196. Korngröße: 0,23 — 0,28 mm Kantenlänge. Preßdaten: 35 250 g/mm²; 1 min bei 150° C.			*Einkristall.* Material: de Haen-Na Cl 196 aus der Schmelze gezogen. Messungen von Schönfeld[3]).	
Endzustand nach Wärmebehandlung bei	Zerreißfestigkeit in g/mm²	Richtung zunehmender Korngröße	Endzustand nach Wärmebehandlung bei	Zerreißfestigkeit in g/mm²
[20° C	242 ± 10]		20° C	192 ± 8
550	468 ± 19		600	188 ± 10
740	448 ± 15	↓	780	303 ± 16

Das einfache Tempern von Preßkörpern vermag das vielkristalline Gefüge in ein grobkörniges umzuwandeln. Wie bei den Metallen gelingt es aber auch an Steinsalz, selbst bei hohen Temperaturen und sehr langen Temperzeiten (Fig. 3) *nicht*, aus solchen Preßkörpern Einkristalle herzustellen. Es bedarf einer besonderen zusätzlichen Reizung des Gefüges[6]), um *ein* Rekristallisationskorn hervorzubringen, das dann innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit alle Kristallite des Preßkörpers in sich aufnimmt.

Es bestünde aber die Möglichkeit, daß durch das Tempern der Preßkörper Vielkornrekristallisation herbeigeführt wird. Das Aussehen der Korngrenzen nach den ersten Temperstufen schien völlig unverändert und gab nicht die mindesten Anhaltspunkte dafür, daß Rekristallisation

[1]) F. Sauerwald u. Mitarbeiter, ZS. f. Elektrochem. **29**, 79, 1923; **30**, 175, 1924; **31**, 18, 1925; **38**, 33, 1932. — [2]) W. Trzebiatowski, Naturwissensch. **21**, 205, 1933. — [3]) H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932. — [4]) G. Masing u. M. Polanyi, ebenda **28**, 169, 1924. — [5]) E. Koch-Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **6**, 188, 1927. — [6]) Teil II, § 2.

stattgefunden hätte. Überdies erschienen die Zeiten von 6 Stunden, als normale Kornbildungsdauern aufgefaßt, viel zu lang. Die bei größeren Temperzeiten beobachteten Kornvergröberungen sind daher als *Kornwachstum bereits vorhandener Körner auf Kosten von Nachbarkörnern* aufzufassen. Das hierzu notwendige Vorhandensein merklich unverformter Korngebiete ergibt sich aus der Tatsache, daß der Preßdruck zur Schließung aller Lücken zwischen den Einzelkörnern nicht ausreichend war[1]).

Es liegt nahe, *die aus dem anfänglichen Festigkeitsanstieg der Preßkörper erschlossenen Veränderungen an den Korngrenzen mit dem unsichtbaren Wachstum, die Geschwindigkeit der sichtbaren Kornvergröberung mit dem sichtbaren Wachstum von Rekristallisationskörnern in Parallele zu bringen.* Bei 550° C beansprucht der Beginn der sichtbaren Kornvergröberung eine Zeit von etwa 360 min, die mittlere Geschwindigkeit der Kornvergröberung beträgt etwa 0,00033 mm/min. Daraus ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der unsichtbaren Veränderungen etwa 50mal kleiner ist als die der sichtbaren. Bei 740° C beträgt die Dauer der unsichtbaren Veränderungen etwa 180 min, für die mittlere Geschwindigkeit der Kornvergröberung dagegen ergibt sich mit 0,00067 mm/min lediglich eine untere Grenze. Nimmt man an, daß die kleinsten in Teil I dieser Arbeit gefundenen Werte der Konstanten B_2^* (12500 bzw. 14000° K) der Kornwachstumsgeschwindigkeit bei Hochtemperaturrekristallisation als maßgebend anzusehen wären auch für die Korn*vergröberung* in Hochtemperatur, dann errechnet sich für die wirkliche Geschwindigkeit der Kornvergröberung bei 740° C 0,006 bzw. 0,008 mm/min; das ergibt für die Beendigung aller Gefügeänderungen bei 740° C eine Gesamttemperdauer von 7 bis 8 Stunden, was mit dem zeitlichen Festigkeitsabfall (Fig. 3) noch gut vereinbar wäre. Für die Konstante A_2^* findet man Werte zwischen 10^3 und 10^4, d. h. rund 1000mal kleiner als die im Teil I dieser Arbeit direkt gemessenen. Da das Einzelkorn des Preßkörpers bei 150° C mit einem nicht genauer bekannten Druck von der Größenordnung 10000 g/mm² verformt wurde und A-Konstanten für solche Verformungsbedingungen noch nicht bekannt sind, ist es zur Zeit nicht möglich, festzustellen, ob die Geschwindigkeit der Kornvergröberung mit der Wachstumsgeschwindigkeit von Rekristallisationskörnern übereinstimmt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir auch hier für vielfache Förderung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juni 1935.

[1]) Teil II, § 2, Fig. 1.

Über eine Doppelionisationskammer zum Nachweis von Korpuskularteilchen.

Von **Bruno Zipprich** in Halle a. d. Saale.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1935.)

Es wird eine Doppelionisationskammer beschrieben, die eine Tiefe von nur 0,3 mm Luftäquivalent je Kammer aufweist und deren Kammerabstand im Minimum 0,6 mm beträgt. Die primär gebildeten Ionen werden in homogenem Felde durch Stoßionisation verstärkt und zwei Duantenelektrometern zugeführt, deren Lichtmarken auf einem gemeinsamen Registrierstreifen aufgezeichnet werden. Es wird die Meßmethodik erläutert, welche es gestattet, Reichweitegruppen von Atomtrümmern unabhängig von Ausbeuteschwankungen sicher zu erkennen und die Reichweiten festzulegen. An Hand einer Absorptionskurve und Ausschnitten aus Registrierungen wird die Arbeitsweise der Doppelapparatur deutlich veranschaulicht.

Bei den Versuchen über künstliche Kernumwandlung kommt es in erster Linie darauf an, die Verteilung der Reichweite der Trümmer in einer Absorptionskurve festzulegen. Bei den sehr zahlreichen Messungen, die auf diesem Gebiete vorliegen, stimmen die dabei, meist mit Spitzenzähler, Zählrohr oder Ionisationskammer erhaltenen Ergebnisse verschiedener Autoren nicht immer überein. Insbesondere handelt es sich oft darum, zu entscheiden, ob definierte Reichweitegruppen vorhanden sind oder nicht[1]). Diese Frage wird mit großer Sicherheit mit Hilfe einer Anordnung zu lösen sein, bei der zwei Ionisationskammern so hintereinander angeordnet sind, daß bei ausreichender Energie der Teilchen beide nacheinander durchlaufen werden, oder falls daneben noch Teilchen geringerer Reichweite vorliegen, diese die zweite Kammer nicht mehr erreichen.

Eine derartige Doppelkammer wurde kürzlich im Prinzip beschrieben[2]). Ebenfalls mit Doppelionisationskammern wird in Wien bereits seit einigen Jahren gearbeitet[3]). Während es bei der Anordnung von Stetter und Schintlmeister vor allem darauf ankommt, Teilchen verschiedener spezifischer Ionisation, z. B. α- und H-Strahlen, in zwei Kammern mit sehr unterschiedlicher Tiefe einwandfrei voneinander zu trennen, soll die im folgenden eingehender beschriebene dazu dienen, in zwei gleich tiefen

---

[1]) Es sei hier nur eine zusammenfassende Darstellung von H. Pose zitiert (Phys. ZS. **16**, 633, 1934), die verschiedene Hinweise in dieser Richtung enthält. — [2]) B. Zipprich, Naturwissensch. **23**, 319, 1935. — [3]) G. Stetter u. J. Schintlmeister, Mitt. d. Radium-Instituts Nr. 322, Wien 1933; H. Pettersson u. J. Schintlmeister, ebenda Nr. 343; G. Ortner u. J. Schintlmeister, ebenda Nr. 345; J. Schintlmeister u. G. Stetter, ebenda Nr. 351.

Kammern Reichweite und relative Besetzungszahlen verschiedener Reichweitegruppen sicher festzustellen.

1. Beschreibung der Apparatur. In Fig. 1 ist eine schematische Darstellung der Doppelkammer gegeben. Sie besteht in der Hauptsache aus einem kegelstumpfförmigen Ionisationsraume, der in den Messingklotz K ($12\times16\times12\,\text{mm}^3$) eingearbeitet ist. Da die entstehenden Primärionen nach unten, also senkrecht zur Achse herausgezogen werden, ist der Kegelstumpf nach dieser Seite aufgeschnitten, und zwar so, daß ein trapezförmiger Aus-

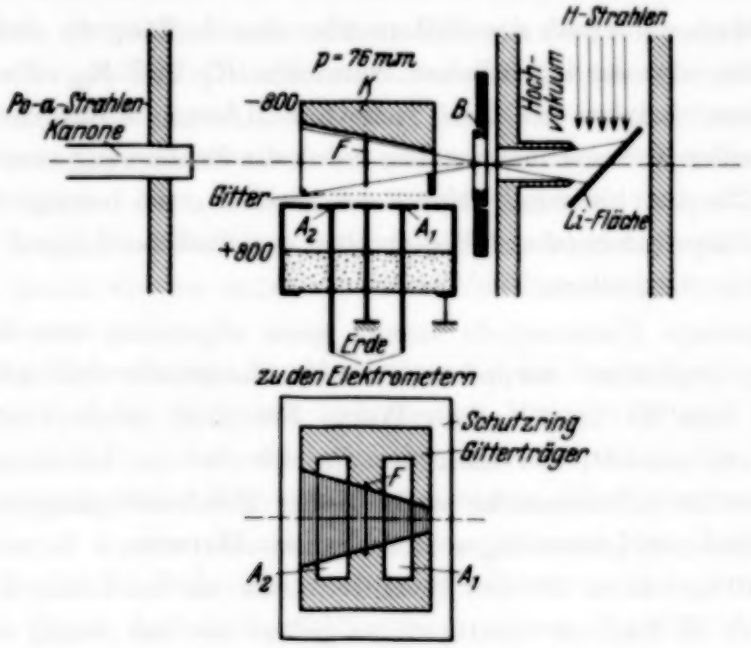


Fig. 1. Die Doppelkammer schematisch im Schnitt.

schnitt in der Größe des zur Zeichenebene senkrechten Achsenschnittes bis auf die Grundfläche des Messingklotzes geht. Hier ist er mit einem Gitter von parallelen Drähten in Abständen von 0,2 mm senkrecht zur Zeichenebene bespannt.

Unterhalb des Gitters in einem Abstande von etwa 1 mm befinden sich zwei rechteckige Auffänger A_1 und A_2 von der Größe $3\times12\,\text{mm}^2$ und einem gegenseitigen Abstande von 3 mm, umgeben von einem geerdeten Schutzringe. Von den Auffängern geht je eine Zuleitung zu den Duanten-Elektrometern, deren Lichtzeiger auf einem gemeinsamen Registrierstreifen abgebildet werden. Der Gitterträger und der Schutzring mit den Auffängern sind in der Aufsicht noch gesondert gezeichnet. Das Ganze befindet sich unter einem Luftdruck von $^1/_{10}$ Atm. Zwischen Gitter und Erde liegt eine Spannung von etwa 800 Volt mit dem positiven Pol an Erde.

Der Vorgang beim Eintritt eines Teilchens in die Kammer ist genau der gleiche wie bei dem vom Verfasser vor einiger Zeit beschriebenen Proportionalverstärker[1]). Die von dem von rechts nach links fliegenden Teilchen gebildeten Primärelektronen werden infolge des Felddurchgriffs nach unten gezogen und gelangen in das starke Feld zwischen Gitter und Erde, wo sie durch Stoßionisation um etwa den Faktor 1000 vermehrt werden. Auf die 3 mm breiten Auffänger gelangt nur immer der Teil der Elektronenlawine, dessen Primärelektronen in dem Raume senkrecht darüber erzeugt worden sind.

Die Räume oberhalb des Gitters über den Auffängern und von deren Breite bilden also die eigentlichen Kammern K_1 und K_2. Da der Druck nur $^1/_{10}$ Atm. beträgt, ist ihre Tiefe nur 0,3 mm Luftäquivalent. Der Abstand beider Kammern ist gegeben durch die Entfernung vom Beginn des ersten Auffängers bis zum Beginn des zweiten, sie beträgt 6 mm, also 0,6 mm Luftäquivalent; durch Einschieben von Zwischenfolien F läßt er sich aber beliebig vergrößern.

Die geringe Kammertiefe bringt, ganz abgesehen von der Doppelanordnung, gegenüber normalen Ionisationskammern mit Atmosphärendruck und dem 20- bis 50fachen Werte der Tiefe große Vorteile, wenn es sich darum handelt, das Ende von Reichweiten zu bestimmen und die Existenz zweier nebeneinander auftretender Reichweitegruppen an Hand der abgeschiedenen Ionenmengen zu erkennen. Hat man z. B. zwei Gruppen von etwa 10 und etwa 100 mm Reichweite, wie sie bei Lithium durch Beschießen mit H-Strahlen auftreten, so geben die nur wenig in die tiefe Kammer eindringenden Teilchen der kurzen Gruppe, da sie am Ende ihrer Reichweite stärker ionisieren, dieselben Ausschläge, wie die der langen Gruppe, welche die Kammer ganz durchsetzen. Dieser Fall kann bei einer nur 0,3 mm betragenden Kammertiefe nicht eintreten.

Der geringe Abstand der beiden Kammern kommt dann gut zur Geltung, wenn es sich darum handelt, eng benachbarte Gruppen voneinander zu trennen.

Die Apparatur wurde bisher bei Versuchen über Kernumwandlung mit schnellen Wasserstoffkanalstrahlen verwandt. Rechts in Fig. 1 ist die Richtung der Kanalstrahlen und die bestrahlte Fläche angedeutet. Eine Glimmerfolie von 1,7 mm Luftäquivalent schließt das Hochvakuum gegen die Kammer ab. Bei dem geringen Druckunterschied von nur 76 mm ist es möglich, mit dieser dünnen Folie eine kreisförmige Öffnung von 3 mm

[1]) B. Zipprich, ZS. f. Phys. **85**, 592, 1933.

Durchmesser dicht zu verschließen. Durch geeignete Ausblendung ist dafür gesorgt worden, daß jedes Teilchen, das in die erste Kammer eindringt, auch die zweite noch ganz durchsetzt, sobald seine Energie ausreichend ist und die Flugbahn gerade. In dem Raum zwischen Verschlußfolie und Ionisationskammer lassen sich, von außen einstellbar, auf zwei Revolverblenden verschiedene Glimmerabsorptionsfolien einfügen; sie sind bei B angedeutet.

Die vordere und hintere Öffnung des Ionisationsraumes sind mit je einer dünnen Aluminiumfolie von etwa 0,8 mm Luftäquivalent verschlossen, um zu verhindern, daß das Feld im Innern durch Eingriffe von rechts und links gestört wird. Beim Fortlassen dieser Folien versagt die Apparatur vollständig, da der größte Teil der Primärionen seitlich herausgezogen wird. Von links können aus einer, in den Deckel der Kammer eingebauten Kanone Po-α-Teilchen eingeschossen werden. Sie dienen zur Feststellung des Verstärkungsfaktors. Auch besteht so die Möglichkeit, nach einer Messung zusätzlich einige Po-α-Teilchen auf das Registrierblatt zu bringen und durch Vergleich damit die zu untersuchenden Teilchen nach ihrer Ionenmenge zu identifizieren.

II. Die Meßmethodik. Die Messungen mit der Doppelkammer werden so ausgeführt, daß bei konstant gehaltenem Kammerabstand die Zusatzabsorption in Intervallen, die möglichst kleiner sind als der Kammerabstand, verringert wird. Von einem bestimmten Absorptionswerte an zeigt dann Kammer 1 eine Anzahl Teilchen, während das Instrument der Kammer 2 noch in Ruhe bleibt, da die Teilchen so dicht am Ende ihrer Reichweite liegen, daß sie K_2 nicht mehr erreichen. Resultat: Das Ende der Reichweite der Teilchen liegt zwischen den Werten, die sich um den Kammerabstand unterscheiden.

Bei weiterer Verringerung der Absorption erreichen auch einige Teilchen K_2 und die Registrierung zeigt gleichzeitige Ausschläge beider Elektrometer, die aber an Zahl noch geringer sind als die Gesamtzahl der Ausschläge des ersten Instrumentes. Resultat: Man befindet sich auf dem abfallenden Teile der Absorptionskurve am Ende der Reichweite. Das Verhältnis der Teilchenzahlen in K_1 und K_2 in Verbindung mit den folgenden Registrierungen gibt ein Maß für die Steilheit des Abfalles.

Von einem bestimmten Absorptionswerte an ist die Zahl der Ausschläge in K_2 genau so groß wie in K_1. Resultat: Die Absorptionskurve läuft jetzt parallel zur Abszisse, und die erste Reichweitegruppe ist festgelegt. Beim Erscheinen einer weiteren Gruppe zeigt dann wieder K_1 zunächst eine größere Zahl von Ausschlägen, bis bei vollständiger Erfassung der neuen Gruppe die Anzahl in beiden Kammern wieder gleich ist.

Auf diese Weise wird die Absorptionskurve sehr sicher und innerhalb kurzer Zeit durch eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Registrierungen festgelegt im Gegensatz zu den Messungen mit einfacher Ionisationskammer. Die Messungen sind frei von Störungen durch statistische Schwankungen und durch Änderungen der Ausbeute, wie sie leicht bei Umwandlungsprozessen mit schnellen Kanalstrahlen auftreten. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die verschiedenen Reichweitegruppen viel exakter herauskommen als dies bei den bisherigen Anordnungen der Fall war.

Zur Feststellung des Verhältnisses der Besetzungszahlen zweier Reichweitegruppen wird der Kammerabstand so gewählt, daß er den Kurvenabfall zwischen diesen beiden Gruppen überbrückt. Die Zahl der in beiden Kammern gemeinsamen Ausschläge gibt dann die Größe der weiterreichenden Gruppe, während die der anderen durch die in Kammer 1 zusätzlich auftretenden Ausschläge festgelegt wird.

III. Demonstration der Arbeitsweise an Hand einer Absorptionskurve. In Fig. 2 ist die Absorptionskurve der α-Teilchen aus Lithium beim Beschießen mit Wasserstoffkanalstrahlen von 60 kV dargestellt. Sie wurde nach der oben beschriebenen Methode aufgenommen. Zwischen den Punkten 15,5 und 74 mm wurde nicht gemessen, da es hier weniger auf eine vollständige Absorptionskurve der Lithiumtrümmer ankommt, als darauf, die Arbeitsweise der Doppelkammer zu demonstrieren; es sind also nur die charakteristischen Stellen hervorgehoben worden. Aus demselben Grunde sei auch von einer Diskussion der Kurve in Verbindung mit den bisher veröffentlichten Resultaten abgesehen. Darauf wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit eingegangen werden.

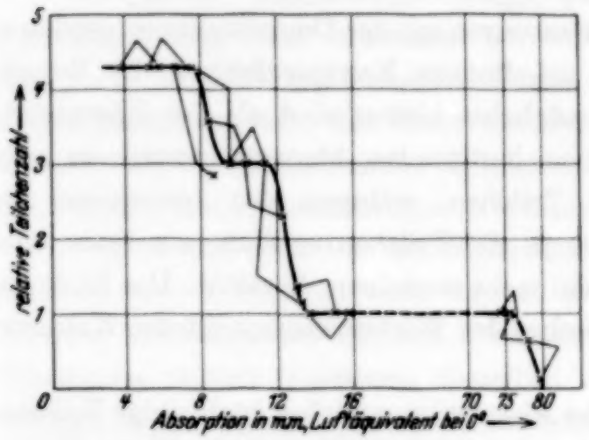


Fig. 2. Absorptionskurve von α-Teilchen aus Lithium beim Beschießen mit Protonen von 60 kV.

Man erkennt drei parallel zur Abszisse verlaufende Kurvenstrecken, die drei Reichweitegruppen entsprechen. Diese sind durch die zugehörigen Registrierungen eindeutig festgelegt. Der Kammerabstand wurde durch Einsetzen einer Glimmerfolie von 1,4 mm Luftäquivalent auf 2 mm gebracht. Je zwei Meßpunkte, die einer Registrierung entnommen sind und

den Ausschlägen in den einzelnen Kammern entsprechen, sind in der Kurve durch Verbindungsstriche als zusammengehörig gekennzeichnet. Man sieht, daß die Absorption stets in Intervallen geändert wurde, die kleiner sind als der Kammerabstand, dadurch wird die Sicherheit der Aussagen über den Verlauf vergrößert. Die Kammer 2 im bereits bekannten Teil der Kurve dient sozusagen als Basis für das Weitervordringen der Kammer 1.

Tabelle 1 enthält die der Kurve zugrunde liegenden Zahlenwerte, wie sie aus den Registrierungen erhalten wurden. In der Kopfzeile ist der Wert der Absorption für K_1 angegeben, für K_2 ist er bekanntlich um 2 mm größer. In den folgenden Zeilen ist jedesmal unter den zugehörigen Absorptionswerten eingetragen, wie sich die Ausschläge über beide Kammern verteilen. Zeile 1 gibt die Zahl der Teilchen an, die beide Kammern durchlaufen, also auf der Registrierung koinzidierende Ausschläge hervorgerufen haben und die Zeilen 2 und 3 die in jeder Kammer einzeln auftretenden Ausschläge. Die Einzelausschläge in K_2 sind durch die natürliche Verseuchung bedingt.

Tabelle 1.

Absorption mm	3,9	5,3	6,6	7,5	8,4	9,5	10,3	11,4	13,0	13,7	74,3	75,6	76,5	77,4	78,6
Teilchenzahl in K_1 und K_2	114	130	116	205	231	160	92	144	71	132	128	73	35	17	1
Teilchenzahl in K_1 allein	—	2	60	88	44	2	28	232	16	1	7	41	67	75	27
Teilchenzahl in K_2 allein	1	1	2	—	1	1	1	6	1	4	—	2	1	2	3

Die beliebige Änderung der Zahlenwerte in der Richtung von links nach rechts, hervorgerufen durch Änderung der Ausbeute oder verschieden lange Registrierzeiten, hat keinen Einfluß auf das Resultat, das nur immer aus dem Verhältnis der Zahlen in senkrechter Richtung gewonnen wird. Am sichersten für den Verlauf der Kurve sind die Ergebnisse aus den Spalten, in denen die Teilchenzahl in K_1 ganz gering ist, nämlich von der Größe der Versuchung, also für 3,9, 5,3, 9,5, 13,7 mm, nicht ganz trifft es für 74,3 mm zu. Diese Messungen sind von statistischen Schwankungen vollkommen unabhängig und ergeben so eindeutig die abszissenparallelen Kurvenstücke.

Um aber die Verhältnisse der Besetzungszahlen mit einiger Genauigkeit zu erhalten, sind Registrierungen über längere Zeiträume erforderlich. Es muß hier das Verhältnis zweier Größen gebildet werden, nämlich der Zahl der koinzidierenden Ausschläge N_k und die der Einzelausschläge in Kammer 1 N_e, die unabhängig voneinander den statistischen Schwankungen unterworfen

sind. Es bleibt aber trotzdem noch eine größere Sicherheit als bei der Einzelkammer, da mit der Doppelkammer beide Größen zu gleicher Zeit und getrennt voneinander aufgenommen werden, während dort nur nacheinander die Summe $N_e + N_k$ und dann N_k festgestellt werden können. Besonders können durch das „nacheinander" infolge von Ausbeuteänderungen, wie sie gerade bei Kernumwandlungen mit schnellen Kanalstrahlen oft beobachtet wurden, große Fehler entstehen.

Zur weiteren Veranschaulichung der Arbeitsweise der Doppelapparatur sind noch einige Ausschnitte aus den zu der Kurve gehörigen Registrierungen beigefügt. Um die zu den beiden Duantenelektrometern gehörigen Licht-

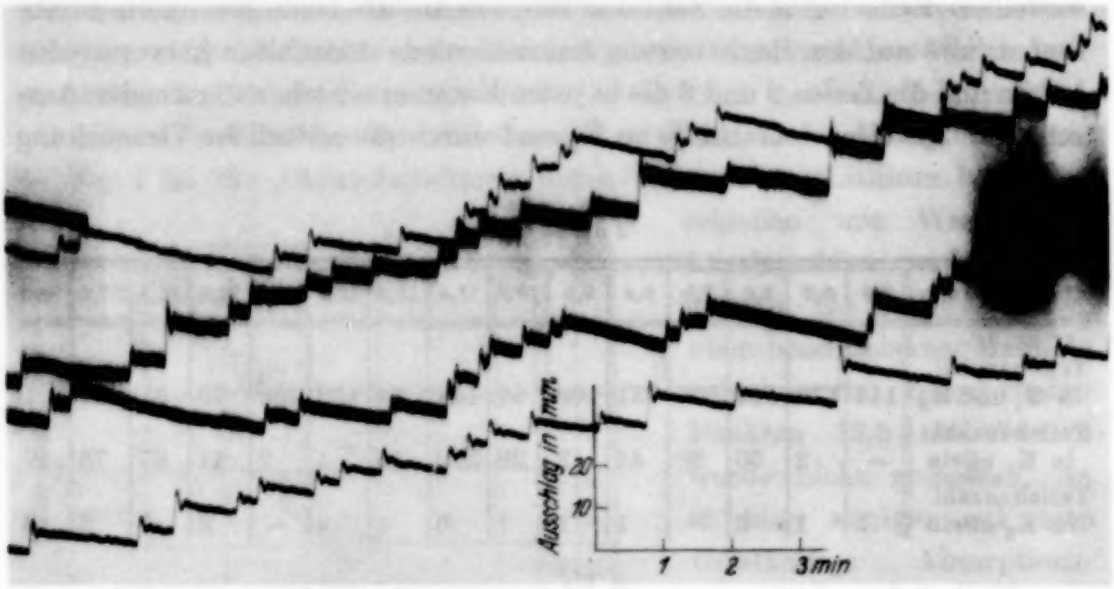


Fig. 3. Ausschnitt aus einer Registrierung bei 13,7 und 15,7 mm.

marken besser unterscheiden zu können, ist die des Instrumentes, das zu K_2 gehört, schwächer gehalten. Sie läuft gegen die andere um etwa 2 mm voraus. Die Elektrometerausschläge gehen von unten nach oben.

Der Ausschnitt in Fig. 3 entstammt einer Registrierung, die bei 13,7 mm für K_1 und 15,7 mm Absorption für K_2 aufgenommen worden ist. Es gehören der erste und dritte und der zweite und vierte Kurvenzug zusammen, wie man leicht aus der zeitlichen Aufeinanderfolge der Stöße entnehmen kann. Sämtliche Teilchen haben beide Kammern durchlaufen. Die Ausschläge sind annähernd gleich groß, wie es bei der fast immer gleichen Ionisationsstrecke und der Proportionalverstärkung zu erwarten ist. Einzelne große Ausschläge sind durch Verseuchungsteilchen bedingt.

Bei dem Ausschnitt in Fig. 4 sind die Absorptionen 11,4 und 13,4 mm, also rund 2 mm kleiner als in Fig. 3. Jetzt weist K_1 eine bedeutend größere

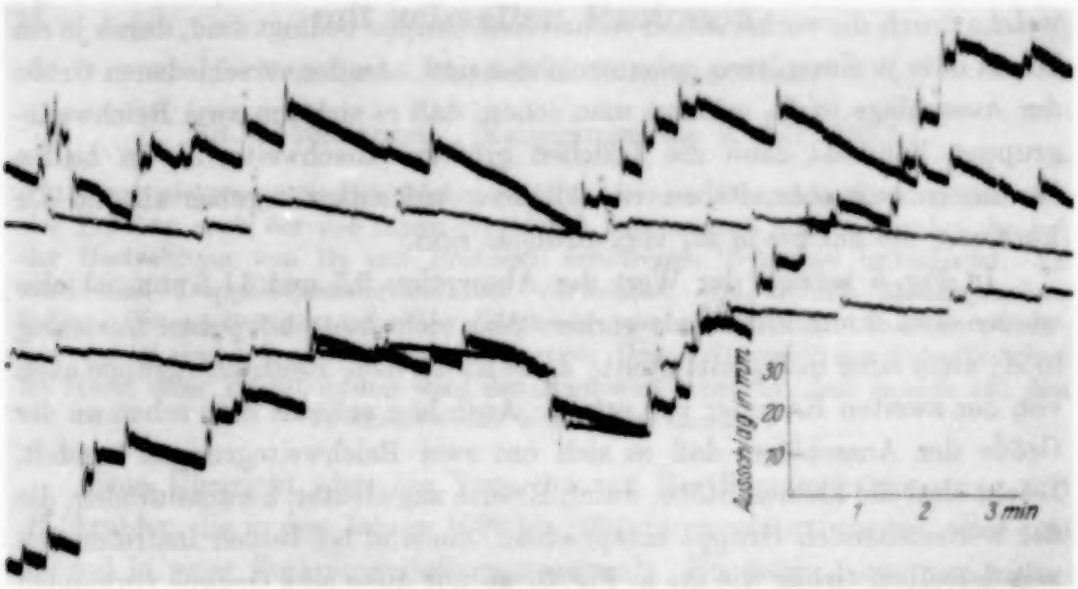


Fig. 4. Ausschnitt aus einer Registrierung bei 11,4 und 13,4 mm.

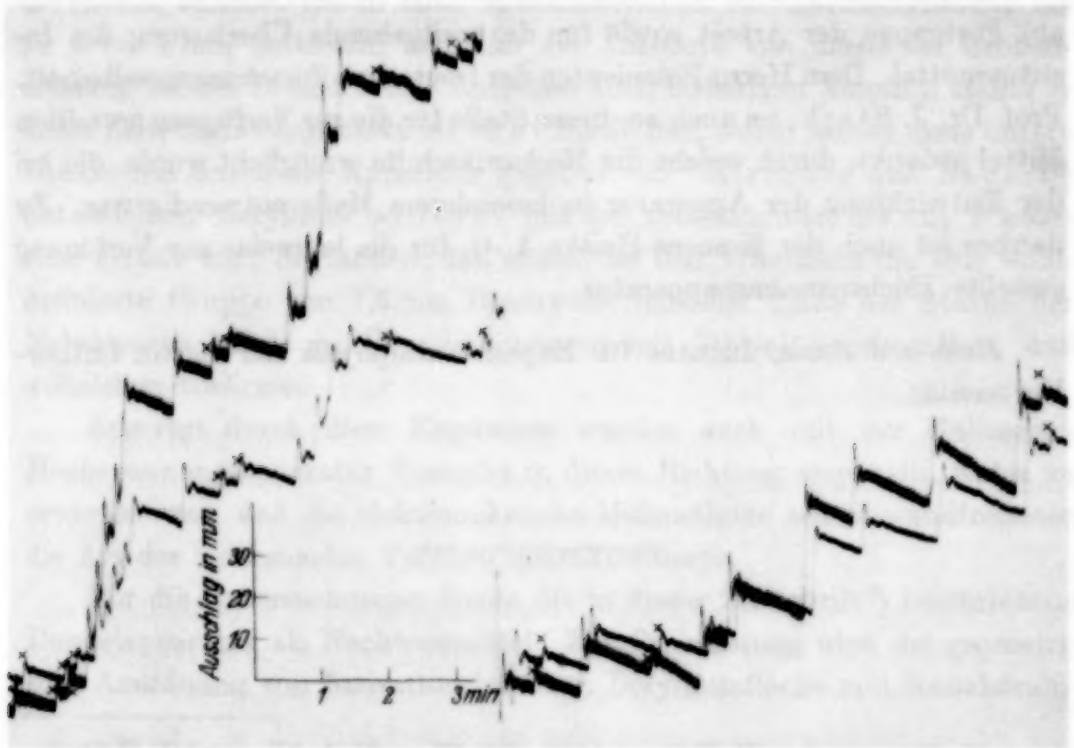


Fig. 5. Ausschnitt aus einer Registrierung bei 9,5 und 11,5 mm.

Anzahl Teilchen auf als K_2, es ist eine neue Reichweitegruppe hinzugekommen, die aber nicht bis nach K_2 vordringt. Die zusammengehörigen Kurvenzüge sind daran zu erkennen, daß die koinzidierenden Ausschläge, welche durch die vorher schon vorhandene Gruppe bedingt sind, durch je ein Kreuz oder je einen Kreis gekennzeichnet sind. An der verschiedenen Größe der Ausschläge in K_1 erkennt man schon, daß es sich um zwei Reichweitegruppen handelt; denn die Teilchen größerer Reichweite, die in beiden Kammern auftreten, haben viel kleinere Ausschläge ergeben als die der kürzeren, die nur bis in K_1 vorgedrungen sind.

In Fig. 5 beträgt der Wert der Absorption 9,5 und 11,5 mm, ist also wieder etwa 2 mm kleiner als vorher. Man sieht hier, daß jedem Ausschlag in K_1 auch einer in K_2 entspricht. Jetzt ist die neue Reichweitegruppe auch von der zweiten Kammer voll erfaßt. Auch hier erkennt man schon an der Größe der Ausschläge, daß es sich um zwei Reichweitegruppen handelt. Leicht sind die kleinen Stöße, durch Kreuze angedeutet, herauszufinden, die der weitreichenden Gruppe entsprechen. Sie sind bei beiden Instrumenten von derselben Größe wie die in Fig. 3, wo nur diese eine Gruppe vorhanden ist. Einzelne extrem große Ausschläge sind durch Doppelstöße hervorgerufen worden.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danke ich für sein ständiges Interesse am Fortgange der Arbeit sowie für die weitgehende Überlassung der Institutsmittel. Dem Herrn Präsidenten der Deutschen Forschungsgesellschaft, Prof. Dr. J. Stark, sei auch an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten Mittel gedankt, durch welche die Mechanikerhilfe ermöglicht wurde, die bei der Entwicklung der Apparatur in besonderem Maße notwendig war. Zu danken ist auch der Siemens-Halske-A.-G. für die leihweise zur Verfügung gestellte Hochspannungsapparatur.

Halle a. d. Saale, Institut für Experimentalphysik der Martin Luther-Universität.

Versuche über die Zertrümmerung von Beryllium mit schnellen Protonen.

Von **Bruno Zipprich** in Halle a. d. Saale.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1935.)

Mit einer elektrometrischen Meßmethode, die eine Charakterisierung der Art der Teilchen nach der von ihnen gebildeten Ionenmenge zuläßt, werden die bei der Bestrahlung von Be mit Protonen erhaltenen Trümmer untersucht. Es wird eine Doppelionisationskammer verwendet, die sichere Meßergebnisse liefert. Die Ausbeute ist ungefähr die gleiche wie bei Lithium. Die Absorptionskurve zeigt eine definierte Reichweitegruppe. Durch Vergleich mit Po-α-Teilchen an Hand einer Registrierung wird der Nachweis erbracht, daß es sich bei den Trümmern um α-Teilchen handelt.

Eine Übersicht über die Versuche zur Berylliumzertrümmerung mit H-Strahlen, die in den Jahren 1932 bis 1934 durchgeführt wurden, wird von Döpel in einer Zusammenstellung gegeben[1]). Bis dahin lagen nur widerspruchsvolle Angaben über Reichweite der Trümmer und Größenordnung der Ausbeute vor. Auf Grund eigener Beobachtungen nach der Szintillationsmethode kommt Döpel zu dem Schluß, daß es sich bei den Trümmern um α-Teilchen handelt, die in einer kontinuierlichen Reichweiteverteilung bis zu 6 bis 7 mm auftreten, und daß die Ausbeute von derselben Größenordnung wie bei Li und B ist. Entgegen allen bisherigen Angaben stellte er einen Zertrümmerungseffekt bis 80 kV herab fest, wobei jedoch diese untere Grenze nur durch die Apparatur gegeben war. Kirchner und Neuert[2]) untersuchten Beryllium bei 160 kV mit der Nebelkammer, die mit Wasserstoff gefüllt war. Sie fanden, daß es sich bei den Trümmern um eine wohldefinierte Gruppe von 7,5 mm Reichweite handelt. Nach der Stärke der Nebelspuren wurde in Übereinstimmung mit Döpel angenommen, daß α-Teilchen vorliegen.

Angeregt durch diese Ergebnisse wurden auch mit der Halleschen Hochspannungsapparatur Versuche in dieser Richtung angestellt, wobei zu erwarten war, daß die elektrometrische Meßmethode am einwandfreiesten die Art der auftretenden Teilchen charakterisierte.

Für die Untersuchungen diente die in dieser Zeitschrift[3]) beschriebene Doppelapparatur als Nachweismittel. Zur Orientierung über die geometrische Anordnung von Ionisationskammer, Berylliumfläche und Kanalstrahl-

[1]) R. Döpel, ZS. f. Phys. **91**, 796, 1934. — [2]) F. Kirchner u. H. Neuert, Phys. ZS. **36**, 54, 1935. — [3]) B. Zipprich, ZS. f. Phys. **96**, 328, 1935.

richtung sei auf die dort gebrachte Fig. 1 verwiesen. Die Geschwindigkeit der Protonen wurde durch magnetische Ablenkung und mehrmalige Ausblendung weitgehend homogenisiert. Um den beim Bestrahlen auf der Be-Fläche entstehenden Kohleniederschlag möglichst zu vermeiden, wurde das Kanalstrahlenbündel durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kupferrohr von etwa 75 mm Länge und 5 mm Durchmesser geschickt, das bis dicht an die bestrahlte Fläche reichte. Dadurch wurde der größte Teil der unvermeidlichen Kohlenwasserstoffdämpfe ausgefroren und der Verunreinigungseffekt auf ein Minimum reduziert. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 50 kV und einem Protonenstrom von 0,5 Mikroampere gearbeitet. Die Ausbeute wurde in Übereinstimmung mit Döpel (l. c.) von derselben Größenordnung wie beim Lithium festgestellt. Auch bei 40 kV konnten noch Teilchen nachgewiesen werden. Bei noch niedrigeren Spannungen wurden keine Untersuchungen angestellt, da bei dem kleinen Winkelbereich, den die Ionisationskammer umfaßt, die Zahl der Ausschläge zu klein wurde. Versuche in dieser Richtung werden aber mit einer für diese Zwecke günstigeren Anordnung durchgeführt werden.

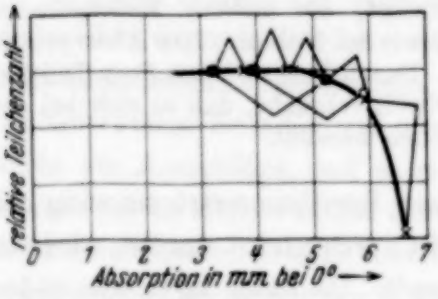


Fig. 1. Absorptionskurve der Trümmer von Be bei der Beschießung mit Protonen von 50 kV.

Die Glimmerverschlußfolie gegen das Hochvakuum hatte ein Luftäquivalent von 1,7 mm, es konnten so die Teilchen bis zu einer Reichweite von 3,2 mm nachgewiesen werden. Die Absorptionskurve, die in Fig. 1 dargestellt ist, wurde aus zwei verschiedenen Meßreihen erhalten. Man erkennt, daß eine Gruppe mit etwa 6,6 mm (entspricht 7 mm bei 15°) Reichweite vorliegt, also von fast der gleichen Größe, wie sie Kirchner und Neuert (l. c.) bei den Nebelkammeraufnahmen fanden.

In der folgenden Tabelle sind die der Kurve zugrunde liegenden Zahlenwerte eingetragen, und zwar für den Kammerabstand 2 mm und für 0,6 mm.

Absorption mm	3,2	3,9	4,6	5,3	3,2	3,9	4,6	5,3	6,0
Teilchenzahl in K_1 und K_2	61	57	—	—	111	105	140	95	1
Teilchenzahl in K_1 allein	10	9	70	112	2	2	7	10	51
Teilchenzahl in K_2 allein	4	2	5	1	—	—	2	1	3
	Kammerabstand 2 mm				Kammerabstand 0,6 mm				

Unter den in der ersten Zeile stehenden Absorptionswerten, die sich immer auf Kammer 1 beziehen, sind jedesmal die aus der betreffenden Registrierung entnommenen drei Zahlenwerte eingetragen. Es sind dies 1. die Zahl der Ausschläge, die in beiden Kammern zugleich erfolgte, also von Teilchen herrühren, die beide durchsetzt haben, 2. die Zahl der Einzelausschläge in Kammer 1, 3. die Zahl der Einzelausschläge in Kammer 2, die durch Verseuchung bedingt sind. Wie in der bereits zitierten Beschreibung der Doppelapparatur ausführlich erläutert wurde, ergibt sich jedesmal aus den beiden ersten dieser drei Zahlenwerte mit Sicherheit der Verlauf der Absorptionskurve.

Die an der Kurve angebrachten Verbindungsstriche deuten jedesmal zwei aus einer Registrierung erhaltene Punkte als zusammengehörig an, und zwar die oberen für 0,6 mm Kammerabstand und die unteren für 2 mm.

Fig. 2. Ausschnitt aus einer Registrierung bei 0,6 und 6,6 mm.

Man sieht, wie die mit den verschiedenen Kammerabständen gewonnenen Ergebnisse sich gut ineinander einfügen und so die Sicherheit des Gesamtresultates erhöhen. Von den vier in der Tabelle angegebenen Messungen mit 2 mm Kammerabstand lassen sich nur die beiden ersten unmittelbar in die Kurve einzeichnen; aus den beiden anderen ist nur zu entnehmen, daß bei 6,6 mm bereits keine Teilchen mehr vorliegen, jedoch noch bei 5,3 mm.

Zum Beweise dafür, daß die Doppelapparatur auch bei einem Kammerabstande von nur 0,6 mm noch exakt arbeitet, ist in Fig. 2 ein Ausschnitt aus der Registrierung gebracht, der die Werte für die beiden letzten Kurvenpunkte und die letzte Spalte der Tabelle entnommen sind. Man sieht deutlich die Ausschläge in der ersten Kammer (starker Lichtzeiger) mit 6 mm Absorption, während der Lichtzeiger, der zu Kammer 2 mit 6,6 mm Absorption gehört, vollkommen in Ruhe bleibt. Die wenigen hier vorhandenen Ausschläge sind nur durch Verseuchung hervorgerufen. Die Kleinheit der Ausschläge des Instrumentes 1 beweist, daß die von den Teilchen erzeugten

Ionenmengen sehr gering sind, also von der Kammer ein Stück aus dem Abfall der Bragg-Kurve erfaßt worden ist. Das ist bei den hier vorliegenden Teilchen mit ihrer sehr kurzen Reichweite dadurch möglich, daß die Kammer nur eine Tiefe von 0,3 mm Luftäquivalent besitzt.

Eine weitere Registrierung mit 2 mm Kammerabstand, aus der die erste Spalte der Tabelle erhalten wurde, wird in Fig. 3 gebracht. Hier sieht man an den beiden Kurvenzügen, die von links unten nach rechts oben parallel zueinander verlaufen, daß fast jedes der auftretenden Teilchen beide Kammern durchlaufen hat. Ebenso gehören die beiden oberen Kurvenzüge zusammen, deren koinzidierende Ausschläge durch Kreuze angedeutet sind. Die Teilchen, die nur in Kammer 1 auftreten, sind durch Pfeile gekennzeichnet.

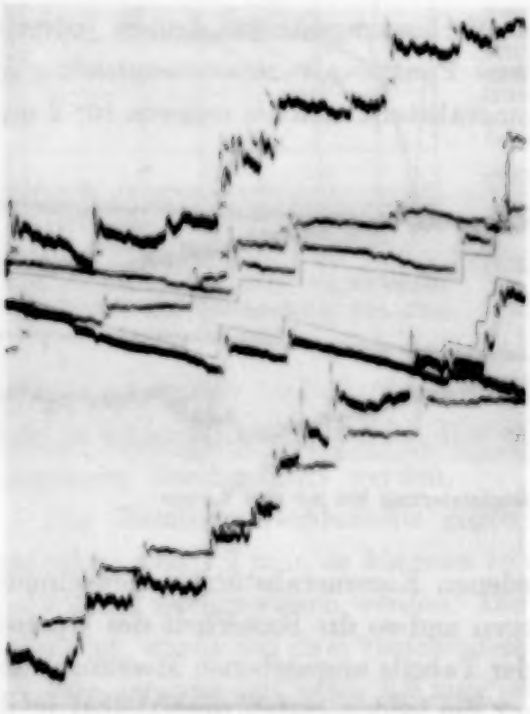


Fig. 3. Ausschnitt aus einer Registrierung bei 3,2 und 5,2 mm.

Besonders interessant wird diese Registrierung durch die nach Beendigung der Messung zusätzlich eingeschossenen Po-α-Teilchen, welche die Kurvenzüge gezeichnet haben, die durch parallel dazu gezogene Linien hervorgehoben sind. Bei der Beschreibung der Doppelapparatur wurde auf die Möglichkeit der α-Teilcheneinstrahlung hingewiesen. Durch Vergleich der von diesen erzeugten Ausschläge mit denen der Berylliumtrümmer erhält man einen Beweis, wie er deutlicher nicht gegeben werden kann, dafür, daß die Berylliumtrümmer α-Teilchen sind. Die Be-Ausschläge sind nämlich, wie es bei den α-Teilchen dieser kurzen Reichweite sein muß, fast durchweg größer als die der Po-α-Teilchen, die sich am Beginn der Reichweite befinden. Miteinander zu vergleichen sind hier jedoch nur die Koinzidenzausschläge von Be in Kammer 1 und die Po-Ausschläge in Kammer 1. Das hat folgende Gründe: 1. sind die Po-Ausschläge in K_2 größer als in K_1, da das zweite Instrument etwas empfindlicher eingestellt war, 2. fallen die Be-Ausschläge in K_2 kleiner aus als in K_1, da in K_2 bei der größeren Absorption schon der Abfall der Bragg-Kurve mit erfaßt wurde.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, in Übereinstimmung mit Döpel (l. c.) und Kirchner und Neuert (l. c.), daß bei der Zertrümmerung von Beryllium mit Protonen α-Teilchen auftreten. Aus der Absorptionskurve in Fig. 1 folgt, ebenso wie bei den Versuchen von Kirchner und Neuert, daß eine definierte Reichweitegruppe vorliegt. Der Zerfall wird sich also in der von Kirchner und Neuert angegebenen Form vollziehen:

$$_4Be^9 + {}_1H^1 = {}_3Li^6 + {}_2He^4,$$

woraus sie in Verbindung mit der Reichweite von 7,5 mm folgerten, daß der von Bainbridge[1]) mit $9{,}0155 \pm 0{,}0006$ angegebene Wert für die Berylliummasse zu groß ist, es wurde $Be^9 = 9{,}110 \pm 0{,}0006$ errechnet.

Diese interessante Feststellung erhält nun durch vorliegende Ergebnisse mit der Ionisationskammer, neben der bereits durch die Nebelkammeraufnahmen bestehenden, eine weitere Stütze.

Herrn Professor Dr. G. Hoffmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein förderndes Interesse und die bereitwilligst zur Verfügung gestellten Institutsmittel. Der Deutschen Forschungsgesellschaft sei bestens gedankt für die Überlassung von Mitteln für diese Untersuchungen. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. v. Buol, Direktionsmitglied der Siemens-Halske-A.-G., durch dessen Vermittlung uns die Hochspannungsapparatur leihweise zur Verfügung gestellt wurde, wodurch die vorliegenden Untersuchungen überhaupt erst ermöglicht wurden.

Halle a. d. Saale, Institut für Experimentalphysik der Martin Luther-Universität.

---

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 367, 1933.

(Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung, Berlin.)

Piezoelektrischer Kristall mit Ultraschallkonvergenz.

Von **Johannes Gruetzmacher** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1935.)

Es wird ein Kristall beschrieben, der in der Weise einer sphärischen Schale gekrümmt ist. Schwingt der Kristall, so tritt Ultraschallkonvergenz auf, die zu einer erheblichen Schallverstärkung in einem Punkt führt.

I. Einleitung. Zur Erzeugung von Ultraschall benutzt man im allgemeinen Platten aus piezoelektrischem Kristall, z. B. Quarz. Oftmals, z. B. bei der Herstellung von Emulsionen, sind große Ultraschallamplituden erforderlich. Aber die durch die normalen Kristallplatten erzeugbaren Ultraschallamplituden sind begrenzt wegen des Funkenüberschlages, der bei hohen Erregungsspannungen am Kristall eintreten und den Kristall gefährden kann. Überhaupt ist der Kristall bei sehr großer Leistungsaufnahme dauernd in Gefahr, zu zerspringen, wegen Überschreitung der Elastizitätsgrenze. Daher wird es von Interesse sein, wenn im folgenden ein Kristall mit einer neuen Form beschrieben wird, deren Wirkung eine große Verstärkung des Ultraschalls an einem bestimmten Punkt ist.

II. Form, Orientierung und Halterung der Kristalle. Von einer gewöhnlichen ebenen Kristallplatte Q (Fig. 1) geht bekanntlich senkrecht von den strahlenden Flächen der Ultraschall in Form eines im wesentlichen parallelen Energiestromes E aus (in der Fig. 1 durch die parallelen Striche angedeutet),

Fig. 1.

dessen Existenz leicht nachgewiesen werden kann, z. B. durch Staubfiguren bei stehenden Wellen. Das Zustandekommen dieses Energiestromes beruht auf zwei Tatsachen. Erstens sind die Dimensionen der hochfrequent schwingenden Kristallplatte im allgemeinen groß gegen die Wellenlänge des von dem Kristall erzeugten Ultraschalls, zweitens schwingen die bewegten Flächen im wesentlichen konphas. Vollkommen konphas schwingen die Flächen zwar nicht wegen der elastischen Anisotropie des Quarzes und wegen der Querkontraktion (abgesehen von den Randbedingungen). Daher schwingen immer nur einzelne Oberflächenelemente mit starker Amplitude. Diese Flächenstücke sind aber immer noch groß

gegen die erzeugte Wellenlänge. Daher besteht der genannte Ultraschallenergiestrom aus einzelnen Schallstrahlen verschiedener Amplituden, jeder senkrecht ausgehend vom erzeugenden Flächenelement.

Für die vorliegende Untersuchung wurde nun der Kristall[1]) schalenförmig, und zwar wie ein sphärischer Hohlspiegel gemäß Fig. 2 ausgebildet. Welche Form wird in diesem Falle der Ultraschallenergiestrom haben? Da ja gerichtete Schallstrahlen von den Oberflächenelementen ausgehen, so werden auf der konvexen Seite des Kristalls die Schallstrahlen divergieren, dagegen auf der konkaven Seite konvergieren, und zwar in einem bestimmten Punkt, der definiert ist als Krümmungsmittelpunkt der Hohlkugel H (Fig. 2), aus welcher die Kristallschale entstanden zu denken ist.

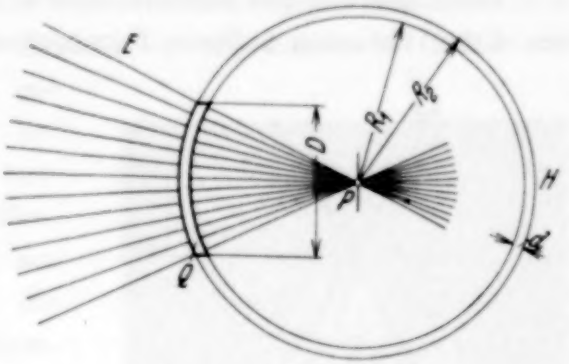


Fig. 2.

In dem Konvergenzpunkt tritt wegen der Sammelwirkung eine außerordentliche, wie sich zeigen wird, über 150fache Energiesummation ein im Vergleich zu der mittleren Energie eines kleinen Flächenelements in unmittelbarer Nähe des schwingenden Kristalls.

Für die Untersuchung standen drei Kristalle zur Verfügung. Zwei[2]) davon sind gleich groß und haben gemäß Fig. 2 die Dimensionen: $R_1 = 10\,\text{cm}$; $R_2 = 10{,}8\,\text{cm}$; $D = 7{,}0\,\text{cm}$. Der dritte Kristall hat die Dimensionen: $R_1 = 4\,\text{cm}$; $R_2 = 4{,}4\,\text{cm}$, $D = 2\,\text{cm}$. Die beiden großen Kristalle sind gemäß Fig. 3 bezüglich der Kristallachsen orientiert. (E = polare Achse.) Die optische Achse steht senkrecht zur Papierebene. Die polare Achse E geht durch den Konvergenzpunkt. Der dritte kleine Kristall ist gemäß Fig. 4 orientiert. Grundsätzlich könnte man die Kristalle natürlich noch anders orientieren, da, abgesehen von extremen Fällen, immer eine Feldkomponente des erregenden Feldes in Richtung einer polaren Achse liegen

---

[1]) D. R.-P. angemeldet. — [2]) Die beiden großen Kristalle wurden von der Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg v. d. H. zur Verfügung gestellt. Dafür sei dieser Firma auch an dieser Stelle bestens gedankt. Der dritte Kristall wurde aus einer von der Firma Radio Akt.-Ges. D. S. Loewe, Berlin-Steglitz, stammenden planparallelen Platte hergestellt, und es wurden damit die ersten qualitativen Versuche über die Schallkonzentrierung in meinem Laboratorium ausgeführt. Die Herstellung der Kristalle macht keine besonderen Schwierigkeiten.

wird. Fig. 5 zeigt die Photographie eines der schon genannten Kristalle mit der Konvergenzweite $R_1 = 10{,}0$ cm. Die beiden großen Kristallflächen sind zum Zwecke der Erregung durch Kathodenzerstäubung vergoldet. Die Vergoldung läßt 2 mm vom Kristallrand frei zur Vermeidung des Funkenüberschlages.

Die Halterung des Kristalls besteht aus zwei Messingringen, die einen um 4 mm kleineren äußeren Durchmesser haben als der Durchmesser D

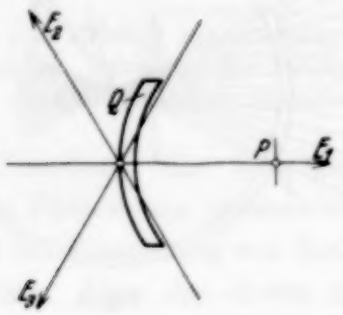


Fig. 3.

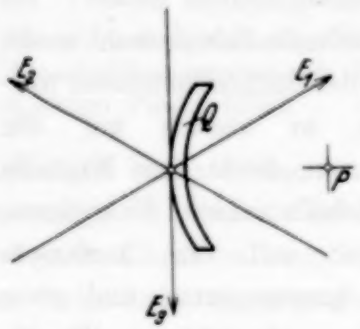


Fig. 4.

des Kristalls (Fig. 2). Der Kristall wird zwischen die beiden Ringe gebracht, und dann werden die Ringe durch Seidenfäden so miteinander verbunden, daß der Kristall sich nicht mehr wesentlich bewegen kann. Die Fig. 6 zeigt den fertig gehalterten Kristall. Es zeigte sich, daß der Kristall in üblicher Weise in longitudinale Schwingungen versetzt werden kann. Bei schwacher Erregung durch einen kleinen Versuchssender ergab die Bestäubung der schwingenden Schale mit Lykopodium dasselbe Oberflächen-

Fig. 5.

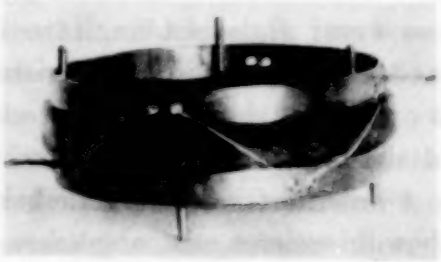


Fig. 6.

bild wie bei einer planparallelen Kristallplatte. Die tatsächliche Schwingungsform der Schale ist aber natürlich hierdurch keineswegs geklärt.

Die Hochfrequenz zur Erregung der Kristalle in Öl für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde einem Sender üblicher Schaltung mit einem Rohr von etwa 0,5 kW entnommen, an den der Kristall induktiv angekoppelt war. Die Frequenz der longitudinalen Kristalleigenschwingung (Dickenschwingung) wurde gemessen zu 371 kHz. Sie ist bei einer Schalen-

dicke von 8 mm etwas kleiner als sie bei einer gleich dicken planparallelen Quarzplatte zu erwarten wäre. Immerhin liegt der Wert ganz in der gewohnten Größenordnung. Auch hinsichtlich der bekannten Mehrwelligkeit scheinen sich die Quarzschalen ähnlich zu verhalten — jedenfalls die bisher untersuchten ziemlich flachen Schalen — wie ebene Platten.

III. Qualitativer Nachweis der Ultraschallkonvergenz. Für die Ultraschalluntersuchungen werden die Kristalle im allgemeinen in Gefäße mit Paraffinöl gebracht. Wird eine gewöhnliche planparallele, in Öl befindliche Kristallplatte erregt, so entstehen bekanntlich über den Stellen, an denen die Kristalloberfläche am stärksten schwingt, Ölfontänen, die sich nach den Angaben in der Literatur[1]) bis zu 10 cm über die Öloberfläche erheben können, wenn der Kristall stark erregt wird. Auf dieser Tatsache beruhen die folgenden Versuche zum qualitativen Nachweis der Ultraschallkonvergenz. Der einfachste Grundversuch ist der folgende.

Fig. 7.

Der Kristall wird mit der konkaven Seite nach oben in ein Glasgefäß gebracht und so viel Öl hineingetan, daß der Konvergenzpunkt ungefähr in der Höhe der Öloberfläche liegt. Wird nun der Kristall stark erregt, so schießt an der Stelle des Konvergenzpunktes eine einzige Ölfontäne bis zu 40 cm empor, nach oben hin allmählich in einzelne Tropfen zerstäubend. Dabei bleibt der Ölspiegel sonst im wesentlichen ruhig, soweit er nicht durch die herabfallenden Öltropfen und durch die von der konvexen Seite ausgehenden und an den Gefäßwandungen reflektierten Schallstrahlen gestört ist. In Fig. 7 ist die hohe Ölfontäne zu erkennen. Der Kristall schwebt, durch Seidenfäden gehalten, in Öl. Wird nun bei sonst gleichen Verhältnissen der Kristall um 180° gedreht, so daß nunmehr seine konvexe Seite nach oben zeigt, so entstehen jetzt unter der Wirkung der einzelnen divergierenden Schallstrahlen eine große Anzahl nur kleiner Ölerhebungen von etwa 5 mm Höhe, die sich über die ganze Öloberfläche im Gefäß fast gleichmäßig ausbilden.

[1]) E. Grossmann, Wien-Harms Handb. d. Exper.-Phys. **17**, 528, 1934.

Bei diesem Versuch ist zu bemerken, daß die im Konvergenzpunkt entstehende Ölfontäne auch bei schwacher Kristallerregung einen wesentlich anderen Charakter hat, als die Fontänen bei planparallelen Kristallen. Bei sehr schwacher Kristallerregung erhebt sich an der Öloberfläche an der Stelle des Konvergenzpunktes ein kleiner Ölkegel, dessen Basis auf der Öloberfläche steht. Auf dem Kegelmantel bilden sich stehende Wellen in der Form kreisförmiger Abstufungen, deren Ebene parallel der Öloberfläche ist. Bei stärkerer Erregung wächst der Kegel ein wenig und aus seiner Mitte tritt ein dünner glatter Ölstrahl senkrecht etwa bis zu 15 cm in die Höhe, der noch nicht in Tropfen zerstäubt, sondern sich z. B. in einem kleinen Gefäß auffangen läßt. Bei starker Erregung verwischt sich dieses ruhige Bild, und es tritt die oben beschriebene hohe Ölfontäne auf.

Die Schallkonvergenz läßt sich auch in anderer Weise nachweisen. Bedeckt man den Kristall, der sich wie vorhin mit der konkaven Seite nach oben in dem Ölgefäß befindet, eben mit Öl, so verhält sich der schwingende Kristall in diesem Zustand ähnlich wie eine gewöhnliche planparallele Platte. An der Öloberfläche entstehen direkt über der Kristalloberfläche eine große Anzahl kleiner Ölerhebungen von etwas verschiedener Höhe, die davon herrühren, daß der Kristall an den einzelnen Stellen seiner Oberflächen aus den oben genannten Gründen mit verschiedener Amplitude schwingt. Wird nun — während der Kristall schwingt — allmählich mehr und mehr Öl in das Gefäß hineingegossen, so treten mit steigendem Ölspiegel die einzelnen Ölerhebungen in der Mitte zu einer gemeinsamen großen Fontäne zusammen bis zu dem Punkt, wenn ungefähr der Ölspiegel mit dem Konvergenzpunkt zusammenfällt. Jetzt ist die Fontäne am stärksten ausgebildet. Füllt man weiter Öl nach, so zerfällt die Fontäne allmählich und an ihrer Stelle tritt eine breiter werdende Ölerhebung auf, die ihrerseits bei noch weiter steigendem Ölspiegel allmählich wieder in eine Anzahl einzelner Erhebungen zerfällt, die immer weiter auseinandertreten, je höher der Ölspiegel steigt. Derselbe Versuch wurde auch so ausgeführt, daß der schwingende Kristall selbst in vertikaler Richtung im Öl bewegt wurde, und zwar mittels langer Seidenfäden, die an der Halterung befestigt waren.

Schließlich sei noch ein Versuch zum qualitativen Nachweis der Schallkonvergenz erwähnt. Man füllt in ein unten kugelförmig erweitertes Reagenzglas wenige Kubikzentimeter Öl und taucht diese Phiole in das große Ölgefäß, das unten den schwingenden Kristall enthält, und so hoch wie möglich, jedenfalls aber bis über den Konvergenzpunkt hinaus mit Öl angetüllt ist. In der Phiole ist ja eine kleine Öloberfläche vorhanden, die sich vertikal und horizontal durch Bewegen der Phiole in dem Ölgefäß verschieben läßt. Bei einer Beschallung wird also im Innern der Phiole

eine Ölfontäne entstehen, die einen qualitativen Rückschluß auf die Schallamplitude zuläßt. Bei dem Versuch wurde zunächst die Phiole ganz in die Nähe des Kristalls (auch bis zur Berührung mit ihm) gebracht. Es zeigte sich in unmittelbarer Nähe des Kristalls an keiner Stelle eine wesentliche Ölerhebung in der Phiole. Wurde aber die Phiole im Öl gehoben und allmählich dem Konvergenzpunkt genähert, so entstand im Innern eine starke Ölfontäne, die, wie zu erwarten, im Konvergenzpunkt am stärksten war und beim weiteren Entfernen allmählich wieder verschwand.

IV. Messungen und Schlußbemerkung. Über den qualitativen Beweis hinausgehend wurde nun der Konzentrationsgrad des Ultraschalles gemessen. Der Grundversuch hierfür ist folgender. Es wird ein dünner Glasstab *G* (Fig. 8) von 3 mm Durchmesser mit dem einen Ende in die von

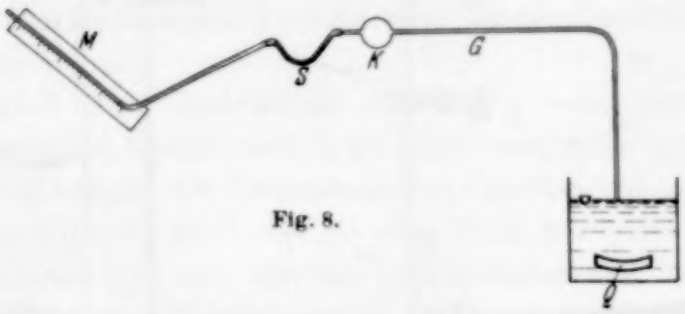


Fig. 8.

dem Ultraschall erzeugte Ölfontäne gehalten. An dem anderen Ende des Glasstabes befindet sich angeschmolzen eine dünnwandige Glaskugel *K* von etwa 3 cm Durchmesser. Die Versuche haben gezeigt, daß sich der Gasdruck in dieser Kugel plötzlich erhöht. Diese Erhöhung des Gasdruckes ist nicht etwa durch die bekannte, an der Öloberfläche auftretende Erwärmung bedingt, denn der lange Glasstab verhindert die Erwärmung der Kugel durch Wärmeleitung. Vielmehr rührt der Druckanstieg vom Ultraschall her. Um ferner eine Erwärmung der Glaskugel durch die über dem Öl aufsteigende warme Luft zu vermeiden, wurde ein langer Glasstab über den Gefäßrand hinweg seitlich umgebogen und mit Gummifäden gehalten. Die Schalleitung geschieht in dem Glasstab und folgt der Biegung des Glasstabes, da der Krümmungsradius der Biegung groß gegen die Wellenlänge des Ultraschalles ist. So entstand die Anordnung, die in Fig. 8 schematisch dargestellt ist, Fig. 9 zeigt die Meßanordnung im Laboratorium. Der Druckanstieg in der Glaskugel wurde durch ein Manometer *M* gemessen, das durch einen dünnen Gummischlauch *S* an die Glaskugel angeschlossen war. Der genannte Druckanstieg in der Glaskugel beruht auf einer raschen Temperaturerhöhung der in der Kugel enthaltenen Luft. Zur Kontrolle dieser Annahme wurde ein 10 μ starker Eisendraht in der Glaskugel untergebracht und dessen Widerstandsänderung während der Beschallung der

Kugel beobachtet. Bemerkenswert ist nämlich, daß der Druckanstieg und -abfall in der Kugel bei Ein- und Abschalten des Ultraschalles sehr rasch erfolgt, was wohl durch die kleine Wärmekapazität des Luftvolumens zu erklären ist. Wir betrachten daher die gemessenen Druckerhöhungen als proportional den Schalleistungen.

Gemessen wurde so, daß, während der Glasstab sich in dem Ultraschallfeld befand, der Sender für 10 Sekunden eingeschaltet wurde. Es

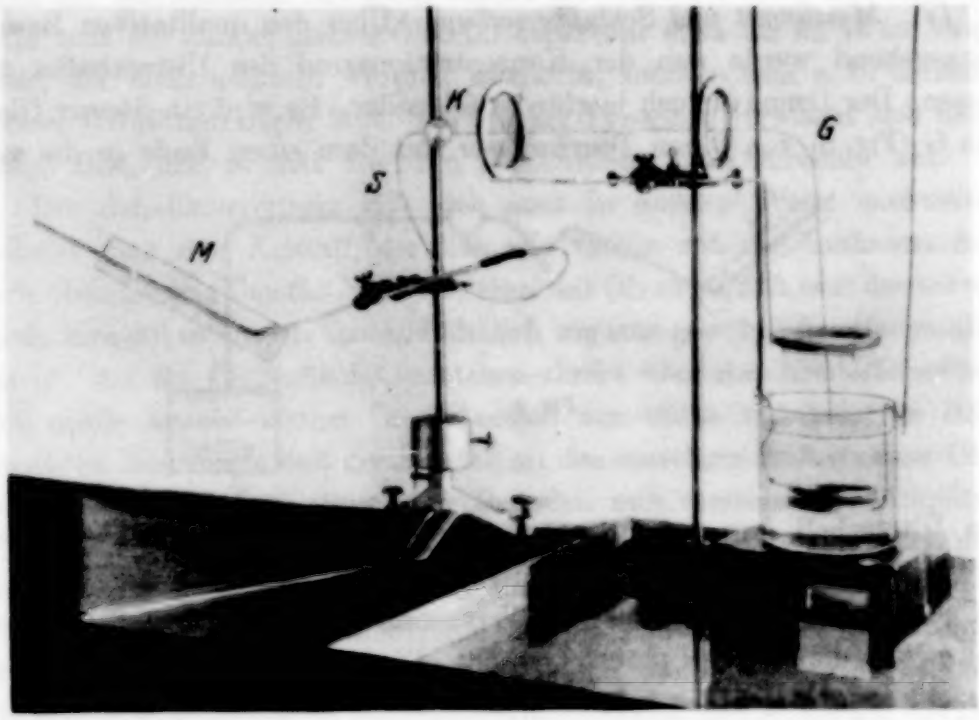


Fig. 9.

zeigte sich, daß die größten Ausschläge dann erzielt wurden, wenn der Glasstab eben die Öloberfläche berührte. Und zwar wurde bei immer gleicher Anregungsenergie des Kristalls, aber verschiedenem Ölspiegel, zunächst der Ausschlag im Ultraschallkonvergenzpunkt gemessen, also bei einer Ölhöhe von 10 cm über dem Kristall. Dann wurde Öl aus dem Gefäß entfernt bis zu einem Ölspiegel von 5 cm über dem Kristall. Bei dieser Ölhöhe zerfällt die eine Fontäne bereits in mehrere kleine Ölerhebungen, die, wie zu erwarten, ungefähr in einem Kreis von etwa 4 cm Durchmesser auf der Öloberfläche über dem Kristall auftreten. In diesem Stadium wurde durch mehrere Messungen und Mittelwertbildungen der mittlere Ausschlag bei dieser Ölhöhe festgestellt. Nun wurde das Öl bis auf eine dünne Schicht über dem Kristall aus dem Gefäß entfernt und wiederum durch Messung an vielen Punkten die über der Fläche des Kristalls un-

regelmäßig verstreut liegenden sehr kleinen Ölerhebungen gemessen. Dieser in unmittelbarer Kristallnähe gewonnene Mittelwert wurde mit dem maximalen Ausschlag im Konvergenzpunkt verglichen. Hierbei ergab sich, daß der maximale Ausschlag 161 mal größer war als der direkt am Kristall erzielbare mittlere Ausschlag, gemessen mit einer runden Querschnittsfläche des Glasstabes von 3 mm Durchmesser bei schwacher Kristallerregung. In diesem Falle ist ein während der Zeit der Messung konstanter Zustand zu erzielen. Es handelt sich also bei der beschriebenen Meßmethode nicht um eine absolute Ultraschallmessung, sondern um Vergleichsmessungen, die im vorliegenden Falle allein interessierten.

Die in dieser Arbeit beschriebene Methode der Ultraschallkonzentrierung ist der Möglichkeit, Ultraschall durch einen ruhenden Hohlspiegel zu konzentrieren, unter anderem wegen Verminderung der dann auftretenden Schallabsorption überlegen.

Hinsichtlich ihrer praktischen Anwendung versprechen die neuen Kristalle auch in der Medizin wichtig zu werden wegen der Lokalisierbarkeit der Ultraschallwirkung bei Vermeidung von Oberflächenbeschädigung. In medizinischer Hinsicht wurde bereits mit Erfolg gearbeitet.

Grundsätzlich läßt sich also mit den beschriebenen Kristallen einerseits trotz schwacher Kristallerregung im Konvergenzpunkt eine große Ultraschallamplitude erzielen oder darüber hinaus bei starker Kristallerregung eine mit den bisherigen Mitteln nicht erzeugbare Ultraschallamplitude.

V. Zusammenfassung. Es wird eine neue Form eines piezoelektrischen Kristalles angegeben, indem dieser nach Art eines Hohlspiegels schalenförmig sphärisch gekrümmt wird. Es wird gezeigt, daß diese Schale sich zu longitudinalen Dickenschwingungen erregen läßt und daher zu einer ultraakustischen Strahlungsquelle wird, deren Wirkung in einer Konvergenz des von der konkaven Seite der schwingenden Schale ausgehenden Energiestromes besteht, während auf der konvexen Seite die Schallstrahlen divergieren. Die Wirkung der Konvergenz ist eine starke Ultraschallverstärkung in einem Punkt, der deshalb Ultraschallkonvergenzpunkt genannt wird.

Die Weise der Orientierung dieser Kristalle bezüglich der Kristallachsen, sowie ihre Halterung, Schwingungserregung und Frequenzmessung werden beschrieben.

Qualitative Versuche, die die Schallkonvergenz beweisen, werden mitgeteilt. Schließlich wird eine Meßmethode angegeben, die Ultraschallenergien zu vergleichen gestattet. Die damit ausgeführte Messung des Ultraschallkonzentrationsgrades ergab den Faktor 161.

Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen.

Von **Z. Gyulai** und **P. Tomka** in Szeged, Ungarn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1935.)

Es wird auf Grund neuerer Beobachtungen eine wahrscheinliche Ursache angegeben, worauf die von Arsenjewa gefundene Abweichung vom Quantenäquivalent in der lichtelektrischen Leitung von NaCl-Kristallen beruht. Neun Jahre alte röntgenisierte, ferner vorher geglühte und nachher röntgenisierte Steinsalzkristalle zeigen in ihrer Absorption bei langen Wellen starke Erhöhungen als Zeichen bedeutender Kolloidbildung.

1. Der eine von uns hatte[1]) an lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen die Gültigkeit der quantenhaften Lichtabsorption festgestellt. Nachher hat Arsenjewa[2]) gefunden, daß die auf die Einheit der absorbierten Lichtenergie bezogene Elektrizitätsmenge nicht auf einer Geraden liegt, die gegen den Wellenlängennullpunkt zeigt, sondern auf einer waagerechten Linie. Später haben Flechsig[3]) bei dem Sättigungsstrom am röntgenisierten Steinsalz und Smakula[4]) an dessen Entfärbungen verschiedene Beobachtungen angestellt. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Folgerungen, welche aus der von Gyulai gefundenen quantenhaften Lichtabsorption gezogen wurden.

Da aber in der Literatur noch verschiedentlich die zwei Befunde einander gegenübergestellt[5]) werden, schien es uns nötig, auf diese Frage nochmals zurückzukommen.

2. Vergleicht man einfach die Absorptionskurve des röntgenisierten Steinsalzes von Arsenjewa mit der von Gyulai oder mit einer der in Göttingen oft ausgemessenen, so findet man auf den ersten Blick (Fig. 1), daß die Absorptionskurve von Arsenjewa von der Gyulais sehr große Abweichungen zeigt.

Das auffallendste zwischen den beiden Kurven ist, daß diejenige von Arsenjewa bei den längeren Wellen zu große Werte hat, ein Zeichen dafür, daß im Kristall bedeutende Mengen Kolloide vorhanden sein müssen[6]).

Direkte Beweise für das Vorhandensein von Kolloiden in NaCl-Kristallen sind von den additiven Färbungen her bekannt[7]). Diese Kolloide in röntgenisierten Kristallen können sich aber auch spontan bilden. Wir

---

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925. — [2]) A. Arsenjewa, ebenda **37**, 701, 1926. — [3]) W. Flechsig, ebenda **46**, 788, 1928. — [4]) A. Smakula, ebenda **59**, 603, 1930. — [5]) A. L. Hughes, Photoelectric Phénomena 1932; Handb. d. Experimentalphysik **28**/2, 1373, 1928. — [6]) Siehe dazu B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 167, 1928. — [7]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926, Fig. 5; **37**, 889, 1926; E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932.

haben nämlich gefunden, daß Kristalle, welche vor neun Jahren mit Röntgenlicht gefärbt und seither im Dunkeln aufbewahrt wurden oder Kristalle, welche von der Färbung bei einer Temperatur von über 600° C geglüht wurden, in ihrem Absorptionsspektrum Zeichen für das Vorhandensein von Kolloiden haben. Zum Vergleich haben wir das Absorptionsspektrum eines frisch bestrahlten Steinsalzkristalles[1]) mit der objektiven lichtelektrischen Methode und Doppelmonochromator gemessen; die Resultate geben wir in der Tabelle 1 und Fig. 2. Die Zahlen der Spalte 4 und 5 der Tabelle 1 zeigen,

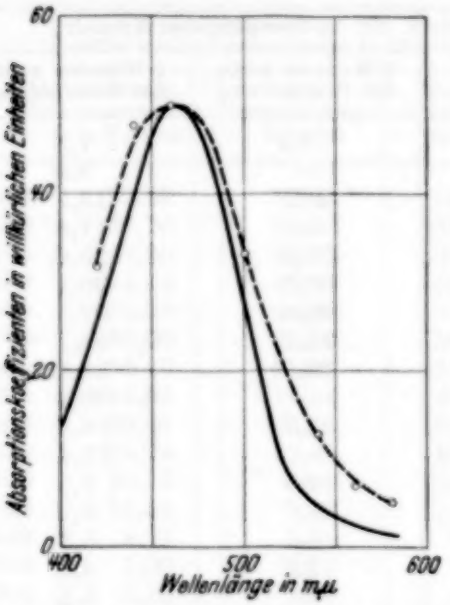


Fig. 1. Der Vergleich der Absorptionskurve von Arsenjewa mit der von Gyulai, im Maximum zur Deckung gebracht. Ausgezogene Kurve von Gyulai, die gestrichelte von Arsenjewa.

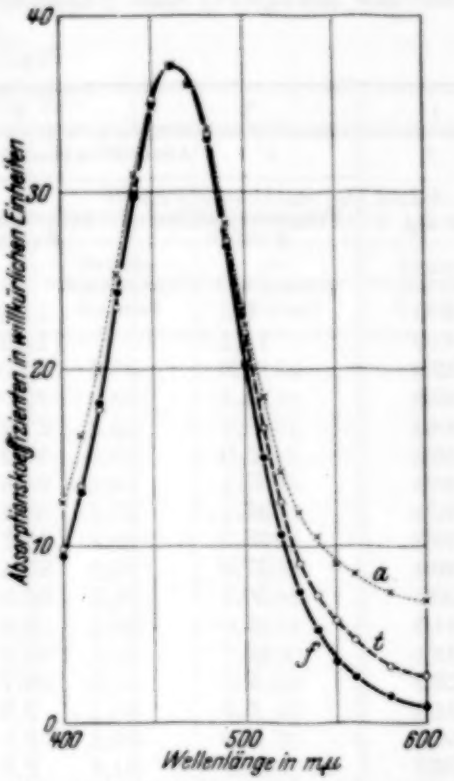


Fig. 2. Der Vergleich der Absorptionskurven frischbestrahlter (*f*), temperierter (*t*) und 9 Jahre alter röntgenisierter Steinsalzkristalle.

daß sich ein temperierter Kristall nach der Färbung ziemlich rasch entfärbt (im Maximum etwa 15% Entfärbung in 3 Monaten), daß aber bei langen Wellen die Absorption bedeutend stärker wird. Dasselbe Resultat geben die Zahlen der Spalte 3 (9 Jahre lang gelagertes röntgenisiertes Steinsalz) verglichen mit den Daten der Spalte 2 [frisch bestrahltes, untemperiertes Steinsalz[2])].

Diese Befunde werden in der Fig. 2 übersichtlich dargestellt, wo die Maxima des alten und des temperierten Kristalls mit dem des frisch be-

[1]) Für die Überlassung mehrerer schöner Steinsalzkristalle sei auch Herrn Prof. Chudoba aus Bonn an dieser Stelle herzlich gedankt. — [2]) Es sei für die Bestrahlung Herrn Priv.-Dozent Dr. J. Molnár auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

strahlten zur Deckung gebracht worden sind. Die starken Erhöhungen der Kurven *a* (alt) und *t* (temperiert) bei langen Wellen gegenüber *f* (frisch) sind Zeichen für das Vorhandensein der Kolloide. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, hebt sich die Absorptionskurve des 9 Jahre lang gelagerten Kristalls im kurzwelligen Teil auch über die des frisch bestrahlten. Um leichter vergleichen zu können, stellen wir in Tabelle 2 die Halbwertsbreiten unserer Kristalle denen von Mollwo[1]) und Smakula[2]) gegenüber.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5
	Absorptionskoeffizienten pro mm in 10^{-3} Einheiten			
λ in mμ	Frischbestrahlter Kristall	Altbestrahlter Kristall	Temperierter Kristall	
			3 Monaten nach der Bestrahlung	6 Monaten nach der Bestrahlung
400	9,5	11,3	7,4	7,3
410	13,1	14,6	—	9,9
420	18,0	18,0	15,1	13,2
430	24,4	22,9	—	17,4
440	29,8	27,9	26,4	22,4
450	35,0	31,3	30,5	26,1
460	37,1	33,4	32,6	27,5
470	36,1	32,6	32,1	26,7
480	33,0	30,2	28,0	24,6
490	27,0	25,4	—	20,2
500	20,3	20,3	16,7	16,4
510	15,0	16,6	—	12,4
520	10,7	12,8	8,6	9,3
530	7,5	10,7	—	6,7
540	5,3	9,5	—	5,3
550	3,5	8,1	2,9	4,3
560	2,6	7,6	—	3,5
580	1,6	6,7	1,4	2,4
600	0,9	6,2	0,7	2,0

Tabelle 2.

	Halbwertsbreiten der Absorptionsspektra nach verschiedenen Forschern
Eigene Messungen an	
frischbestrahlten Kristallen . . .	83 mμ
temperierten „ . . .	86
altbestrahlten „ . . .	93
Arsenjewa	100
Mollwo	82
Smakula	84

Diese Beobachtungen legen also die Möglichkeit nahe, daß das Steinsalz von Arsenjewa (nach mündlicher Mitteilung Bachmuter Steinsalz) eine

[1]) E. Mollwo, ZS. f. Phys. **85**, 56, 1933. — [2]) A. Smakula, ebenda **59**, 603, 1930.

solche geologische Vorgeschichte (eventuell winzige fremde Beimengungen) hatte, welche in ihm die Kolloidbildung sehr begünstigt haben.

3. Um die Wirkung der sich spontan bildenden Kolloide auf die quantenhafte Lichtabsorption zu erforschen, haben wir an den drei genannten Steinsalzkristallen die früheren Quantenausbeutemessungen wiederholt. Die Meßmethode und Apparatur waren genau dieselben, wie früher bei Gyulai. Der Meßbereich, entsprechend den Messungen von Arsenjewa war auf das Gebiet von 400 bis 600 mμ beschränkt.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7
λ in mμ	Elektrizitätsmenge pro Einheit auffallender Lichtenergie in 10^{-6} Coul./cal			Elektrizitätsmenge pro Einheit absorbierter Lichtenergie in 10^{-4} Coul./cal		
	Frischbestrahlter Kristall	Altbestrahlter Kristall	Temperierter Kristall	Frischbestrahlter Kristall	Altbestrahlter Kristall	Temperierter Kristall
420	25,40	12,90	28,37	2,39	1,84	3,97
430	36,70	16,00	35,25	2,60	1,83	3,80
440	42,80	19,06	42,90	2,52	1,81	3,64
450	51,45	22,17	53,37	2,63	1,88	3,92
460	55,23	24,20	57,00	2,67	1,93	4,00
470	56,00	23,20	56,40	2,78	1,90	4,07
480	52,10	21,67	51,29	2,80	1,99	3,97
490	44,02	18,54	45,10	2,84	1,92	4,22
500	35,46	15,56	35,02	2,98	1,99	4,00
510	25,74	12,20	28,00	2,88	1,89	4,15
520	20,13	9,50	20,96	3,10	1,90	4,12
530	14,53	7,08	14,55	3,16	1,69	3,95
540	9,97	5,31	9,78	3,04	1,43	3,30
550	7,00	4,19	7,10	3,20	1,30	2,94
560	5,10	3,09	3,60	3,15	1,02	1,84

Tabelle 4.

	Frischbestrahlter Kristall	Altbestrahlter Kristall	Temperierter Kristall
Breite	1,9 mm	2,0 mm	2,0 mm
Höhe	11,6	11,0	10,0
Tiefe (Lichtweg) . . .	6,25	4,0	5,6

Die Werte der lichtelektrischen Ströme, bezogen auf die Einheit der auffallenden Lichtenergie, gibt für alle drei Kristalle die Tabelle 3 (Spalte 2, 3, 4). Die Spalten 5, 6, 7 geben die Elektrizitätsmengen pro Einheit absorbierter Lichtenergie. Diese Zahlen sind mit Hilfe der Kristallängen (Lichtweg) für die einzelnen Kristalle aus den Daten der Spalten 2, 3, 4 der Tabelle 3 und der Spalten 2, 3, 5 der Tabelle 1, ausgerechnet. Die Ausmaße der Kristalle geben wir in der Tabelle 4 an. Die Fig. 3 zeigt anschaulich die auf die absorbierte Lichtenergie bezogenen Elektrizitätsmengen für alle

drei Kristalle. Die Werte liegen in der Fig. 3a mit der früher angegebenen Genauigkeit auf einer Geraden, welche auf den Wellenlängennullpunkt zeigt.

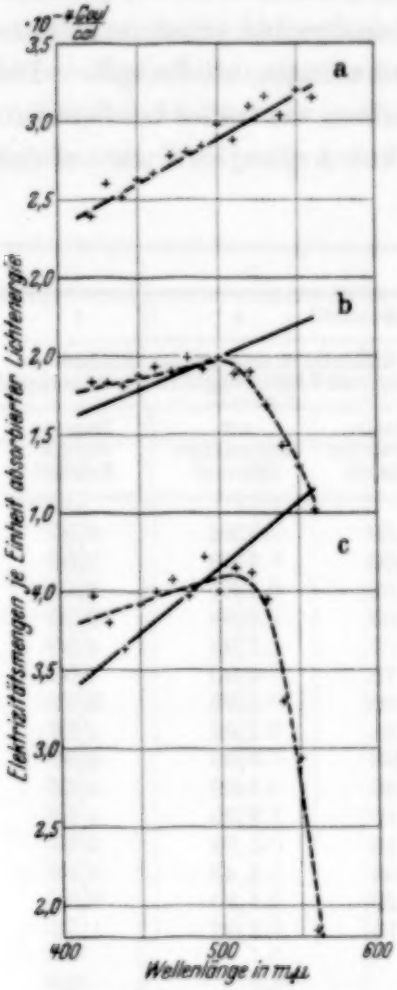


Fig. 3. Messungen für die Elektrizitätsausbeuten für unsere drei Kristalle: a) für den frischbestrahlten, b) für den altbestrahlten und c) für den temperierten Kristall. Die ausgezogenen Geraden zeigen auf den Wellenlängennullpunkt.

Die *b*- und *c*-Kurven der Fig. 3 deuten in der linken Hälfte noch eine ungefähre Gültigkeit des Quantenäquivalents an, aber bei den langen Wellen, wo die Absorption Spuren von Kolloiden aufweist, liegen die Punkte sehr stark unter der Quantengeraden. Dieser Befund ist jedoch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gyulai[1]), wonach die stark kolloidalen Partikel des natürlichen blauen Steinsalzes einen Oberflächenphotoeffekt haben.

Wir haben hier gegenüber dem blauen Steinsalz den Fall vor Augen, wo die Bildung der Kolloide bereits angefangen hat und wo die Abweichung von der quantenhaften Lichtabsorption bei den langen Wellen bereits eingetreten ist.

Infolgedessen glauben wir die von Arsenjewa gefundene Abweichung von dem Befunde Gyulais der quantenhaften Lichtabsorption in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen in den starken kolloidalen Beimengungen ihres Steinsalzkristalles vermuten zu dürfen.

Die Messungen waren mit den Apparaten ausgeführt, welche aus dem naturwissenschaftlichen Fond und aus der Rockefeller-Stiftung angeschafft worden sind, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Szeged (*Ungarn*), Experimental-Physikalisches Institut der Franz Josefs-Universität, Juni 1935.

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926. Die Bemerkung in der Fußnote 3, S. 1373 des Handb. d. Experimentalphysik **23**/2 von den widersprechenden Ergebnissen dieser Arbeit mit denen in der ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925 ist nicht stichhaltig, weil der Sinn der beiden Arbeiten gerade der ist, daß an atomaren Na-Teilchen eine quantenhafte Elektronenabspaltung vorliegt, wogegen an kolloidalen Na-Teilchen ein Oberflächenphotoeffekt stattfindet. Von den Metallpartikelchen treten nicht alle vom Licht beeinflußten Elektronen in das Dielektrikum hinüber.

Elektrische Ausmessung der Erholung verfestigter Steinsalzkristalle.

Von **J. Boros** und **Z. Gyulai** in Szeged, Ungarn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1935.)

Es wird die Erholung (Entfestigung) druckverfestigter Steinsalzkristalle bei verschiedenen Erholungstemperaturen und -zeiten elektrisch ausgemessen.

1. Steinsalzkristalle zeigen in ihrer elektrischen Leitfähigkeit unter einseitigem Druck einen plötzlichen Sprung, welcher dann nach einigen Minuten abklingt[1]). Der Effekt wurde von Joffé bezweifelt[2]), aber nach neueren Versuchen Gyulais[3]) und Stepanows[4]) die ursprüngliche Erklärung aufrechterhalten[5]). Seidl hat den Effekt auch an Piezoquarzkristallen[6]) gefunden. Es wurde von Gyulai und Hartly damals festgestellt, daß sich die durch die mechanische Verformung verursachte Verfestigung in dem Leitfähigkeitssprung äußert, namentlich sind erst nach Überschreitung der früheren Belastungsgrenze Leitfähigkeitssprünge zu beobachten, wenn die entlasteten Kristalle wieder belastet werden.

Wir haben im folgenden den Versuch gemacht, die Erholung (die entfestigende Wirkung von höheren Temperaturen) elektrisch — also mit den Leitfähigkeitssprüngen, welche sich für die neueren Belastungen ergeben — auszumessen. Es handelt sich zuerst um einen Versuch, weil die Leitfähigkeitssprünge nur in grober Annäherung den Belastungen proportional sind. Es folgt nämlich aus der Natur des ganzen Vorganges, daß individuelle Kristalleigenschaften — sei es die mechanische Vorgeschichte des Kristalls, sei es die verschiedene Verteilung der Verunreinigungen — sehr stark zur Geltung kommen.

Die Leitfähigkeitssprünge können wir als Maß der Plastizierung der Kristalle nehmen. Ist der Kristall verfestigt, so zeigt er für die gleiche Belastung einen kleineren Sprung. Wird der verfestigte Kristall bei höheren

---

[1]) Z. Gyulai u. D. Hartly, ZS. f. Phys. **51**, 378, 1928. — [2]) A. Joffé, ebenda **62**, 730, 1930. — [3]) Z. Gyulai, ebenda **78**, 630, 1932. — [4]) A. W. Stepanow, ebenda **81**, 560, 1933. — [5]) Es darf vielleicht erwähnt werden, daß in dem Buch Kristallplastizität von E. Schmid und W. Boas (Struktur und Eigenschaften der Materie XVII) als Erfinder des Druckeffektes Joffé und Zechnowitzer genannt werden (S. 269). Natürlich haben Joffé und Zechnowitzer den Effekt gesucht (ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926), aber bei ihrer hohen Meßtemperatur nicht gefunden und Joffé wollte zwei Jahre nach Gyulais Publikation den Effekt noch immer als einen Raumladungseffekt erklären. — [6]) F. Seidl, ZS. f. Phys. **75**, 488, 1932.

Temperaturen entfestigt, so zeigt er wieder Sprünge, und zwar wenn er ganz entfestigt wurde, genau den früheren Sprung. Zeigt er einen Sprung von der Hälfte des ersteren, so können wir sagen, daß der Kristall zur Hälfte entfestigt wurde. So können wir also als Maß der Entfestigung oder der Erholung die sich bei den neuen Belastungen ergebenden Sprünge nehmen, und zwar in Prozenten der ersteren Sprünge ausgedrückt.

2. Die Meßmethode war genau die früher von Gyulai und Hartly verwendete, ebenfalls der Druckapparat. Das Kristallmaterial stammte teilweise aus Wielicka, teilweise aus Staßfurt[1]). Die Kristalle wurden zuerst geglüht, um womöglich alle Spuren von früheren Verfestigungen und Wassereinschlüsse zu beseitigen. Nachher wurden sie im Druckapparat in verschiedenen Stufen belastet und die dabei sich ergebenden Leitfähigkeitssprünge notiert. Das Temperieren der Kristalle erfolgte in einem elektrischen Ofen. Die Kristalle mußten nachher in den Druckapparat genau in der gleichen Orientierung eingelegt werden, wie bei der ersten Messung, was mit Hilfe einer besonderen, zu diesem Zwecke hergestellten Zange geschah. Darauf wurde wieder jeder Kristall in der früheren Reihenfolge belastet und die Leitfähigkeitssprünge aufgeschrieben. Bei beiden Meßreihen sind die einzelnen Sprünge addiert und die letzteren Summen als Prozente der ersteren ausgerechnet, ergeben den Prozentsatz der Erholung. Der Grund dieses Vorgehens ist einerseits, daß zu große Belastungsgeschwindigkeiten und dadurch die Entstehung sichtbarer Sprünge in den Kristallen vermieden werden sollen. Weiter war, nachdem die Leitfähigkeitssprünge nur erst in grober Annäherung den Belastungen proportional sind, zu hoffen, daß es möglich sein werde, bei Belastung in kleineren Stufen eine bessere Proportionalität zwischen Belastung und Leitfähigkeitssprung zu erzielen.

3. Es kamen zwei Belastungsgrenzen zur Verwendung, eine kleinere von 20 kg in zwei Stufen von 10 zu 10 kg und eine größere von 160 kg in Stufen von 20 + 20 + 40 + 80 kg. Erholungstemperaturen waren ~ 100, 200, 300, 500° C. Bei jeder Temperatur waren Kristalle verschiedene Zeiten, von 1 bis 5 Stunden lang temperiert, um die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Erholungen bestimmen zu können. Es sind also mehrere Kristalle in immer gleicher Weise belastet und die Leitungssprünge gemessen und nachher kamen alle in den Ofen. Dann wurden einzelne nach der entsprechenden Zeitdauer herausgenommen und an der Luft abgekühlt. Dann

---

[1]) Für die Überlassung mehrerer schöner Kristalle sei Herrn Prof. Chudoba und für die freundliche Besorgung vieler experimenteller Hilfsmittel Herrn Dr. H. Lorenz in Bonn auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

kamen alle nacheinander in den Druckapparat und wurden entsprechend den ersten Belastungen wieder belastet und die Leitfähigkeitssprünge gemessen.

Eine Meßreihe an Steinsalzkristallen von Wielicka (20 = 10 + 10 kg-Stufen) veranschaulichen Fig. 1 nach den Temperungszeiten in Stunden und Fig. 2 nach den Erholungstemperaturen geordnet. Die Punkte streuen ziemlich, aber das ist verständlich, wenn man sich überlegt, daß jeder Punkt an einem anderen Kristall gemessen ist. Der allgemeine Charakter der Temperungswirkungen, welcher von den Metallen her gut bekannt ist, wird jedoch gut wiedergegeben. In Fig. 2 sind die durch die Geraden ausgeglichenen Punkte der Fig. 1 als wahrscheinliche Mittelwerte eingetragen.

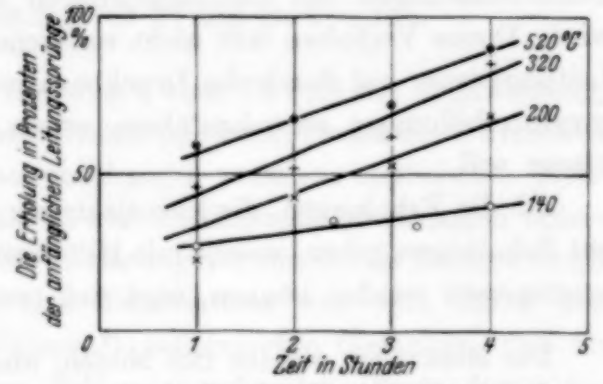


Fig. 1. Der Zeitablauf der Erholung bei verschiedenen Temperaturen.

Man sieht, daß bei gleicher Temperatur die Erholung mit der Zeit ungefähr linear fortschreitet.

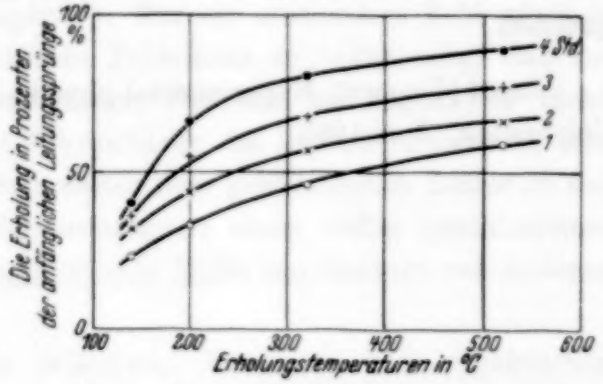


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Erholung bei verschiedenen Zeiten.

Höhere Temperaturen haben intensivere Wirkungen. Eine Meßreihe bei höheren Belastungen (bis 160 kg Gesamtbelastung) liefert nahezu dasselbe Bild, so daß eine Wiedergabe der Figuren überflüssig ist. Ein Unterschied ist nur, daß die Punkte noch mehr streuen, als notwendige Folge der bei höheren Belastungen auftretenden Zertrümmerungen einzelner Kristallteile.

Bei höheren Belastungen ist noch eine auffallende Erscheinung aufgetreten, nämlich bei einzelnen Kristallen erfolgten nach den letzten Belastungssprüngen auffallend große Leitungssprünge. Diese dürften Zeichen von Rekristallisationen sein. Wenn nämlich im Einkristall bei der Temperung ein neuer und anders orientierter Kristall entsteht und also im allgemeinen durch die Gleitungsebenen ein neuer Kristall hindurchwächst, so

kann es vorkommen, daß dieser Kristall bei neuer Belastung ganz zertrümmert wird; infolgedessen ist der große Sprung im Leitungsstrom begründet.

4. Aus dem Vorangehenden ist also ersichtlich, daß die Verfestigungen — auf welche früher aus dem Verhalten der Leitungsströme geschlossen wurde — durch Temperaturwirkungen aufhören und die Fähigkeit des Kristalls, auf Druckbelastungen mit Leitungssprüngen zu reagieren, wieder hergestellt wird. Dieses Verhalten läßt nicht wahrscheinlich sein, daß die Sprünge im Leitungsstrom auf durch die Druckbeanspruchung hervorgebrachten Temperaturerhöhungen zurückzuführen wären, wie sie Stepanow (l. c.) erklären will.

Ob die Erholungen, die hier elektrisch ausgemessen sind, ganz parallel mit Erholungen gehen, welche mit Hilfe anderer physikalischen Konstanten ausgemessen werden können, wird sich erst später ergeben.

Die Messungen wurden mit Mitteln und Apparaten ausgeführt, welche aus dem naturwissenschaftlichen Fonds und aus der Rockefeller-Stiftung angeschafft wurden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Szeged (*Ungarn*), Experimental-physikalisches Institut der Franz Josefs-Universität, Juni 1935.

Zur Theorie der Supraleitung.

Von **M. v. Laue** in Berlin, **F.** u. **H. London** in Oxford.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1935.)

Die Arbeit erörtert die Wärmeerzeugung durch stationären Strom nach der Theorie der Supraleitung von F. und H. London.

Kürzlich gaben F. und H. London[1]) eine Theorie der Supraleitung, welche sich von der Maxwellschen Theorie nur durch Ersatz des Ohmschen Gesetzes, d. h. des linearen Zusammenhanges zwischen elektrischer Feldstärke $\mathfrak{E}$ und Leitungsstromdichte $\mathfrak{J}$, durch Differentialgleichungen unterscheidet. Die Theorie vereinigt die Erklärung der zuerst von Kamerlingh Onnes angestellten Versuche über Dauerströme mit dem durch den Meissner-Ochsenfeldschen Versuch[2]) nahegelegten Gedanken, daß im Supraleiter nie ein magnetisches Feld vorhanden ist. Trotz dieser bestechenden Züge führt sie, wenigstens in der von den Verfassern bisher bevorzugten Form, auf eine Schwierigkeit[3]). Für ein stationäres Feld nämlich entkoppelt sie Strom und elektrische Feldstärke so vollständig, daß im stromlosen Zustand das elektrostatische Potential im Supraleiter nicht konstant, seine Oberfläche nicht Niveaufläche des äußeren Feldes zu sein braucht[4]). Insofern wäre der Supraleiter dem gewöhnlichen Leiter in der Beeinflussung elektrischer Felder *unter*legen; einen völlig geschlossenen Faraday-Käfig schützte eine *supra*leitende Hülle nur bedingt vor äußeren Feldern.

Dies sollen zwei Beispiele erläutern. Um einen kreiszylindrischen Supraleiter vom Halbmesser a sei mit Spielraum ein konzentrisches Rohr aus gewöhnlich leitendem Metall gelegt, und in ihm fließe ein stationärer Strom in Richtung der gemeinsamen Achse, die wir zur z-Achse machen

---

[1]) F. u. H. London, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 71, 1935; Physica **2**, 341, 1935. — [2]) W Meissner u. R. Ochsenfeld, Naturwissensch. **31**, 787, 1933. — [3]) Die Grundgleichungen lauten für stationäre Felder:

$$\lambda \operatorname{rot} \mathfrak{J} = -\frac{1}{c}\mathfrak{H} \quad \text{und} \quad \lambda c^2 \operatorname{grad} \varrho = \mathfrak{E}.$$

Dazu treten die Maxwellschen Gleichungen:

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\mathfrak{J}, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0, \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0, \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = \varrho.$$

$\mathfrak{H}$ ist die magnetische Feldstärke, ϱ die elektrische Dichte, λ die kennzeichnende Konstante des Supraleiters — [4]) Für gewöhnliche Leiter schließt die Elektrodynamik wegen des Ohmschen Gesetzes $\mathfrak{J} = \sigma\mathfrak{E}$ von $\mathfrak{J} = 0$ auf $\mathfrak{E} = 0$.

wollen. Auf der inneren Rohrwandung ist dann das Potential φ eine lineare Funktion von z. Im Zwischenraum wird, wenn r den Achsenabstand bedeutet:

$$\varphi_a = z\left(\alpha \log \frac{r}{a} + \delta\right)$$

und im Supraleiter

$$\varphi_i = \gamma z J_0(\beta i r),$$

in welcher J_0 die Besselsche Funktion erster Art mit der Ordnungszahl 0 bedeutet. Von diesen Funktionen löst die eine die Differentialgleichung $\Delta \varphi_a = 0$, die andere die Differentialgleichung[1])

$$\Delta \varphi_i - \beta^2 \varphi_i = 0.$$

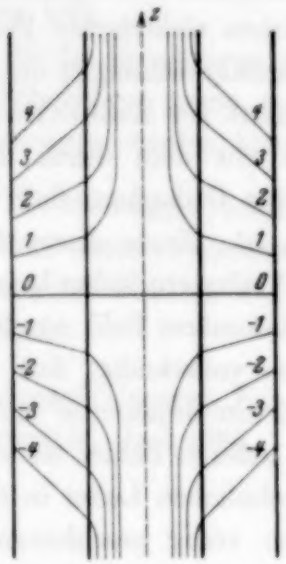


Fig. 1. Beispiel von Niveauflächen in einem zylindrischen Supraleiter und seiner Umgebung nach der Londonschen Theorie. Die Ziffern bedeuten die Potentialwerte in einer willkürlichen Einheit.

Zudem kann man die Grenzbedingungen für $r = a$, Stetigkeit von φ und $\partial\varphi/\partial r$ befriedigen, indem man zwei der drei Konstanten α, δ, γ in passender Weise durch die dritte bestimmt. Diese letzte ist dann auf das vorgegebene Potentialgefälle an der inneren Rohrwand zurückzuführen. Fig. 1 skizziert dieses Feld; eine Niveaufläche ist die Ebene $z = 0$, die anderen Niveauflächen liegen dazu symmetrisch. Sie dringen nach der Theorie alle in den Supraleiter ein und haben in ihm die Gestalt mehr oder minder spitzer Zuckerhüte; die (abgerundeten) Spitzen liegen auf der z-Achse. Die Figur zeigt nur die unteren Teile davon, die bei den in Frage kommenden Werten von β^2 übrigens viel enger an die Oberfläche anschließen, als die Zeichnung zeigen kann. Jedoch soll diese überhaupt nur qualitativ gelten.

Wir betrachten als zweites Beispiel den Fall, daß der genannte Strom das äußere Rohr zwischen $z = \pm L$ durchfließt, und ebenso zwischen $+3L$ und $+5L$, sowie zwischen $-3L$ und $-5L$ usw., aber dazwischen, also z. B. von $\pm L$ bis $\pm 3L$, soll der Strom in entgegengesetzter Richtung

[1]) Sie folgt aus der in Anm. 3 auf S. 359 genannten Grundgleichung

$$\lambda c^2 \operatorname{grad} \varrho = \lambda c^2 \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{E} = \mathfrak{E},$$

weil wegen $\operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0$

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{E} = \Delta \mathfrak{E}$$

ist. Dabei ist $\beta^2 = 1/\lambda c^2$.

fließen. Das läßt sich ja durch Stromzuführungen in den Höhen $\pm L$, $\pm 3L$, $\pm 5L$, ... leicht erreichen. Auch sei L groß gegen alle anderen Abmessungen. Dann haben wir, abgesehen von der Umgebung dieser Stellen, einen Feldverlauf wie im ersten Beispiel; aber in den Ebenen $z = \pm h \cdot L$ (h ganzzahlig) verschwindet aus Symmetrie $\partial\varphi/\partial z$, so daß die Feldverteilung sich, wie in Fig. 2 skizziert, gestaltet[1]).

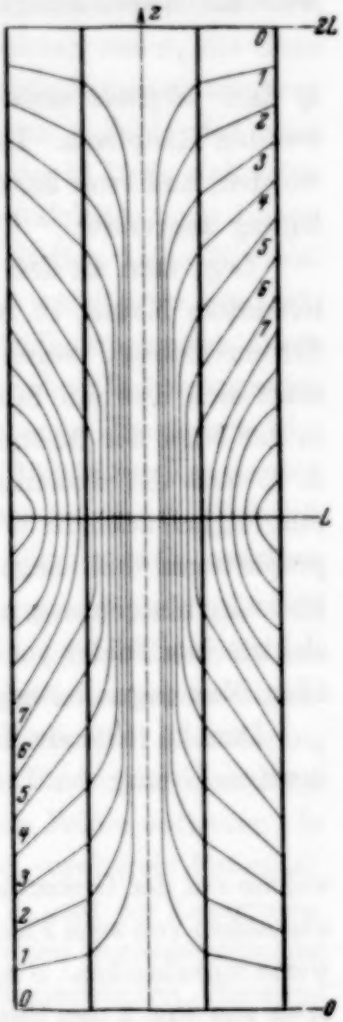


Fig. 2. Ein zweites Beispiel von Niveauflächen in einem zylindrischen Supraleiter und seiner Umgebung nach der Londonschen Theorie. Die Ziffern bedeuten die Potentialwerte in einer beliebigen Einheit.

Obwohl das Auftreten von elektrischen Feldern im Innern von Supraleitern von vornherein sehr befremdlich anmutete, schien es doch angemessen und jedenfalls das einfachste, zunächst einmal von der sich bietenden Möglichkeit Gebrauch zu machen, elektrische und magnetische Felder im Supraleiter in durchaus symmetrischer Weise zu behandeln. Die gemäß dieser Auffassung nur ein wenig hinter die Oberfläche des Supraleiters eindringenden elektrischen Felder erscheinen an sich durchaus geeignet, mit der Genauigkeit unserer derzeitigen makroskopischen Kenntnisse den Zusammenbruch der elektrischen Spannung wiederzugeben.

Die nähere Untersuchung der Energieumsetzung führt jedoch hier auf eine prinzipielle Schwierigkeit. Das Vorhandensein eines elektrischen Feldes im Supraleiter bedingt das Auftreten einer Wärmeentwicklung entsprechend der Jouleschen Wärme, wenigstens kennt man keine andere Energieform, die hier in Frage käme. Die Theorie ergibt,

[1]) Eine Lösung mit derselben Periodizität wäre

$$\varphi_a = \sin\frac{m\pi z}{2L}\left(\alpha J_0\left(\frac{i m\pi}{2L} r\right) + \delta K_0\left(\frac{i m\pi}{2L} r\right)\right),$$

$$\varphi_i = \gamma \sin\frac{m\pi z}{2L} J_0\left(i r \sqrt{\beta^2 + \left(\frac{m\pi}{2L}\right)^2}\right)$$

(m ganze Zahl), in der K_0 die Besselsche Funktion zweiter Art darstellt. Die Konstanten α, δ, γ lassen sich wieder auf eine von ihnen zurückführen. Die im Text geschilderte Lösung ist als unendliche Reihe solcher Teillösungen darstellbar.

daß der Sitz der Wärmequellen genau auf der Oberfläche des Supraleiters zu suchen ist, und zwar beträgt die dortselbst pro cm² Oberfläche entwickelte Wärmemenge

$$Q = \lambda c^2 \cdot \varrho J_n.$$

Q darf *nirgends negativ* sein, andernfalls widerspräche die Theorie dem zweiten Hauptsatz. Daß stets $Q \geqq 0$ sei, war l. c. ohne Beweis behauptet worden, und zwar lag dem folgende einfache — leider zu einfache — Überlegung zugrunde:

Legt man an den Supraleiter zwei Stromzuführungen aus gewöhnlich leitendem Metall, so herrscht in diesen ein elektrisches Feld parallel zur Stromrichtung; wegen der Stetigkeit der elektrischen Feldstärke aber setzt sich dies ein Stück weit in den Supraleiter fort. Es bedingt, daß in der Nähe der Stromzuführungen ein Feld im „richtigen" Sinne besteht, d. h. daß die Potentialdifferenz zwischen Eintritts- und Austrittsstelle und folglich auch die Wärmeentwicklung positiv ist. Sie ist zur Stromstärke proportional und hängt sonst nur von den geometrischen Verhältnissen ab. Sie ist im übrigen wegen des Abklingens aller in den Supraleiter eindringenden elektrischen Felder auf Strecken von 10^{-5} cm minimal und hat sich deshalb allen Messungen entzogen.

Dem ist folgende Erwägung entgegenzustellen. Es gibt stets eine eindeutige Lösung der Differentialgleichung[1])

$$\Delta \varphi - \beta^2 \varphi = 0,$$

welche auf der Grenzfläche des Supraleiters gegebene Randwerte annimmt, abgesehen von zwei Flächenstücken σ_1 und σ_2, auf denen wir statt der Randwerte vorschreiben: $\partial \varphi / \partial n = 0$[2]). Zur Veranschaulichung denken wir uns etwa aus Fig. 2 den Supraleiter, und zwar das Stück zwischen den Ebenen $z = \pm L$ herausgeschnitten; sie stellt dann das Feld im Innern dar, für welches auf dem Zylinder $r = a$ die Randwerte φ in bestimmter Art vor-

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A), l. c. S. 76. φ ist das elektrostatische Potential. Zwischen φ und ϱ besteht die Beziehung $-\lambda c^2 \varrho = \varphi - \varphi_0$. —

[2]) Die Identität

$$\int (\mathrm{grad}^2 \varphi + \varphi \Delta \varphi)\, \mathrm{d}S = -\int \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial n}\, \mathrm{d}\sigma$$

geht für Lösungen der obigen Differentialgleichung über in:

$$\int (\mathrm{grad}^2 \varphi + \beta^2 \varphi^2)\, \mathrm{d}S = -\int \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial n}\, \mathrm{d}\sigma.$$

Wenden wir diese auf die Differenz Φ zweier Lösungen an, für welche auf einem Teil der Begrenzung die Randwerte φ, auf dem Rest die Randwerte $\partial \varphi / \partial n$ übereinstimmen, so ergibt sie *identisches* Verschwinden von Φ.

geschrieben sind, während auf den Grundflächen $\partial\varphi/\partial z = 0$ ist. Auf σ_1 und σ_2 wird im allgemeinen, wie auch in unserem Beispiel, φ nicht konstant sein, da die Niveauflächen diese Flächenstücke senkrecht schneiden. Wir greifen aber aus σ_1 die Zone $V_1 < \varphi < V_1 + \delta V$ heraus, aus σ_2 die Zone $V_2 < \varphi < V_2 + \delta V$, und verlegen in diese Zu- und Abfluß eines stationären Stromes. D. h. mathematisch: wir überlagern diesem φ-Felde das oben geschilderte Stromfeld. Diese Überlagerung ist nach der in Rede stehenden Theorie zulässig. Denn erstens sind deren Differentialgleichungen linear, zweitens bleibt, da das φ-Feld an den genannten Stellen keine Normalkomponente hat, die Grenzbedingung der Stetigkeit von $\partial\varphi/\partial n$ gewahrt; drittens können wir auch die Stetigkeit der Tangentialkomponenten durch geeignete Schrägstellung der Stromzuführungen gegen die Flächennormalen erreichen. Nun aber können wir die vorgeschriebenen Randwerte des φ-Feldes noch mit einer nach Vorzeichen und Betrag beliebigen Konstanten multiplizieren, die dann zu allen φ-Werten als Faktor hinzutritt. Folglich können wir nach Belieben $(V_1 - V_2) \cdot I$ positiv oder negativ machen.

Was für Konsequenzen ergeben sich nun aus dieser Sachlage? Es wurde bereits früher darauf hingewiesen (Physica l. c., § 6), daß für die Annahme einer vierdimensionalen Symmetrie der Grundgleichungen im Supraleiter kein *zwingender* Grund vorliegt und die Möglichkeit einer Abänderung der Theorie in dieser Richtung in Betracht gezogen. Es wurden *zwei* Möglichkeiten diskutiert, bei denen keine elektrostatischen Felder auftreten: In der *einen* (Physica l. c., § 6, mit $a = 0$) werden von vornherein Potentialfelder ausgeschlossen, in der *anderen* (Physica l. c., § 7) wird der Zusammenbruch der elektrostatischen Felder durch Anwesenheit von Normalelektronen bewirkt. Diese Formulierungen sind dem hier besprochenen Einwand nicht ausgesetzt. Gegenwärtig ist unsere Kenntnis des supraleitenden Zustandes noch zu unvollständig, um bereits eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formulierungen treffen zu können, und man wird sich beide einstweilen noch offen halten müssen. Es ist bereits darauf hingewiesen worden[1]), wie man vielleicht diese Frage wird experimentell entscheiden können.

Jedoch ist hervorzuheben, daß nicht notwendigerweise die vierdimensionale Symmetrie der Grundgleichungen für die in dieser Note besprochene Schwierigkeit verantwortlich zu machen ist, daß vielmehr möglicherweise nur die *Randbedingungen* abzuändern sind unter Beibehaltung der Grundgleichungen. Ursprünglich (Proc. Roy. Soc. London, l. c. S. 79) wurden

[1]) H. London, Nature **133**, 497, 1934; Physica l. c., § 7.

Diskontinuitäten von $\partial\varphi/\partial n$, d. h. Flächenladungen, am Supraleiter ausgeschlossen mit der Begründung, daß für sie der im Supraleiter auftretende Energiebeitrag $\frac{1}{2}\lambda c^2\varrho^2$ unendlich sein würde. Das ist aber jedenfalls nicht zutreffend für die Grenzfläche Supraleiter-Normalleiter. Es ist durchaus zulässig, die Ladung auf der Grenzfläche, sozusagen auf der Seite zum Normalleiter, als Flächenladung anzunehmen. Die Vieldeutigkeit, die bisher bezüglich der Aufteilung der Ladung in Oberflächen- und Raumladung bestand und die bisher zugunsten der letzteren entschieden wurde, wird man jetzt — gerade wegen des sich sonst einstellenden Widerspruches zur Thermodynamik — zugunsten der Oberflächenladung entscheiden. Postuliert man demgemäß $\varrho = 0$ an den Grenzflächen Supraleiter gegen Leiter (d. h. $\varphi = \varphi_0$ dortselbst) und etwa $\partial\varphi/\partial n$ stetig an den Grenzflächen Supraleiter gegen Isolator, so ist die Feldbestimmung wiederum eindeutig; aber nunmehr ist überall $\varrho J_n = 0$. Es besteht keine Wärmeentwicklung, trotzdem aber noch die Möglichkeit gewisser elektrostatischer Felder im Innern. Hiernach würde z. B. ein Kondensator, wenn seine Platten supraleitend werden, eine kleine Kapazitätsänderung erfahren. Eine experimentelle Prüfung dieser Formulierung wird zur Zeit vorgenommen.

Es ist indes bereits bemerkt worden (Proc. Roy. Soc. London l. c., S. 79), daß auch an der Grenzfläche gegen den Isolator die Grenzbedingungen nicht mit Sicherheit aus der Theorie zu entnehmen sind. Wenn z. B. an der Oberfläche eines Supraleiters stets eine ganz dünne Schicht Normalleiter säße, würde an der Grenzfläche stets $\varrho = 0$ sein, was die Forderung $\varphi = \varphi_0$ auf der *ganzen* Oberfläche nach sich zöge. In diesem Falle verhielte sich der Supraleiter praktisch genau so wie nach der oben an erster Stelle genannten Möglichkeit, in welcher Potentialfelder von vornherein ausgeschlossen sind.

Die genannten Modifikationen halten durchaus an der ursprünglichen Auffassung der Theorie fest, daß der Suprastrom sich beim Kamerlingh Onnesschen Dauerstromexperiment ebenso wie beim Meissnerschen Experiment als ein diamagnetischer Strom betrachten läßt, wobei das Magnetfeld, welches den Strom unterhält, im Falle des Dauerstromversuchs von dem Suprastrom seinerseits selbst erzeugt wird.

Berlin und *Oxford*, Mai 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Formen der Anodenglimmhaut in Wasserstoff[1].

Von **Eberhard Kießling** in Dresden.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1935.)

Eigenartige Formen der Anodenglimmhaut [radialsymmetrische Figuren („Sterne") oder Flecke] bei einer Glimmentladung in Wasserstoff werden in ihrer Abhängigkeit von Elektrodenabstand, Stromstärke, Druck und Flächenverhältnis der ebenen Elektroden beschrieben: bei kleinen Elektrodenabständen treten „Figuren" auf, bei großen Abständen Flecke am Rande der Anode; Ausdehnung, Formen und Bewegung der Glimmhaut ändern sich außerdem abhängig von den übrigen angegebenen Parametern. — Es wird nachgewiesen, daß die langsamen tangentialen Bewegungen der Glimmhaut (die Anode ist eine Kreisscheibe) auf die Wirkung magnetischer Fremdfelder zurückzuführen sind, während der Eindruck eines Sternes durch schnelle radiale Bewegungen annähernd kreisförmiger Flecke hervorgerufen wird. Die Flecke werden etwa in der Mitte der Anodenfläche erzeugt, laufen nach dem Rande zu und verschwinden in dessen Nähe. Die Zahl der in der Sekunde entstehenden und abwandernden Flecke wächst in weiten Grenzen linear mit der Stromstärke und nimmt in der gleichen Weise mit zunehmendem Elektrodenabstand ab; mit fallendem Druck sinkt sie ebenfalls. Die Fleckgeschwindigkeit liegt zwischen 0 und 600 cm/sec. — Die Entladungsspannung ändert sich an den Sprungstellen Figur—Randflecke bzw. Randflecke—Figur unstetig. Die Größe des Spannungssprungs und die Abhängigkeit des Spannungsverlaufs vom Elektrodenabstand werden beschrieben und untersucht. — Es wird ferner festgestellt, daß der Anteil der lichtlosen Teile der Anode an der Stromaufnahme nur wenige Prozente beträgt und daß Fremdgase als Zusätze die Erscheinungen nur verändern, wenn sie niedrigere Ionisierungsspannungen haben als Wasserstoff, oder wenn der Wasserstoff selbst nur in sehr geringer Menge in ihnen enthalten ist. — Eine Erklärung der beschriebenen Erscheinungen wird auf Grund von Annahmen über die Feldverteilung im Gasraum vor der Anode versucht.

Erzeugt man in Wasserstoff in einem weiten Gefäß eine Glimmentladung zwischen ebenen Elektroden, so treten auf der Anode eigenartige geometrische Formen der Anodenglimmhaut auf, die vom Elektrodenabstand, von der Stromstärke, vom Gasdruck und von dem Verhältnis von Kathodenoberfläche zu Anodenoberfläche abhängen. Diese Gebilde, die bei voller Kathodenbedeckung stets symmetrisch sind (ob der Kathodenfall normal oder anomal ist, spielt keine Rolle), seien zunächst abhängig von den angegebenen Parametern beschrieben.

[1]) Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden.

Die Versuchsanordnung zur Beobachtung der Erscheinungen war folgende: In einem der üblichen Rezipienten von etwa 260 mm Durchmesser und 320 mm lichter Höhe (Inhalt 14 Liter) befand sich unten, isoliert von der eisernen Grundplatte, die ebene Kathode aus Eisen oder Kupfer mit einem Durchmesser von 40 mm; sie war an den Seiten mit einer Schutzhülle aus Glimmer umgeben, der durch zwei Drähte von 0,3 mm Durchmesser von der Kathode selbst in gleichmäßigem Abstand gehalten wurde (Fig. 1), um die

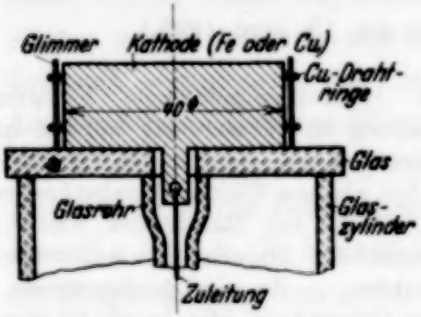


Fig. 1. Aufbau der Kathode.

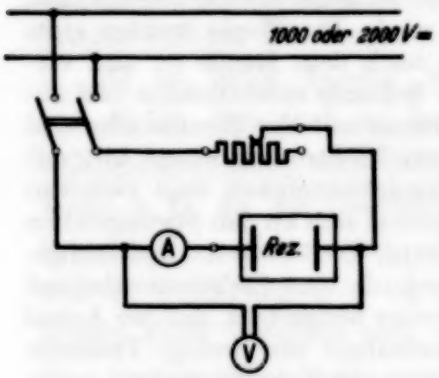


Fig. 3. Schaltbild.

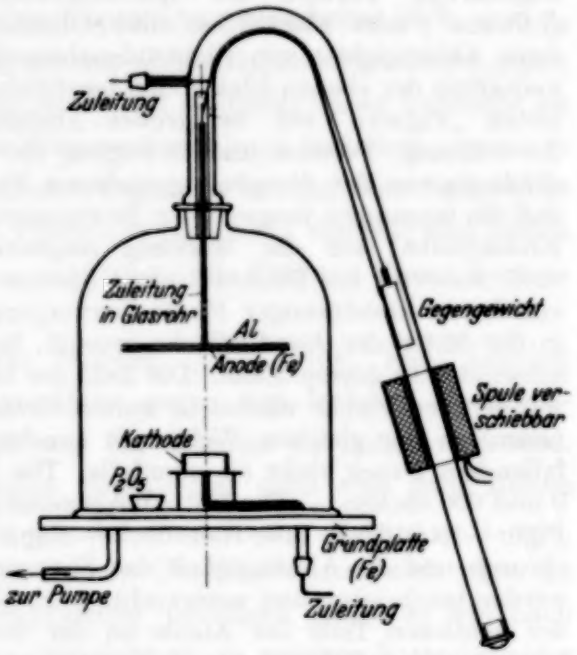


Fig. 2. Versuchsanordnung.

Entladung auf die zur Entladungsachse senkrechte Fläche der Kathode zu beschränken. Ebenso waren die untere Fläche der Kathode und die Zuleitung mit Glas gegen die Entladung abgeschirmt. Die Anode war eine koaxial mit der Kathode angeordnete Kreisscheibe von 2 mm Dicke, ebenfalls aus Eisen oder Kupfer. Ihre Rückseite war mit einer durch Glasstückchen gegen sie isoliert aufgelegten Aluminiumscheibe gegen die Entladung abgeschirmt. Ihr Abstand von der Kathode konnte gemäß Fig. 2 magnetisch verändert werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde bei einer Anzahl von Versuchsreihen die Kathode oben und die Anode unten, über der Grundplatte, angeordnet. Zur Trocknung des Wasserstoffs wurde Phosphorpentoxyd (P_2O_5) in einem Porzellanschälchen im Rezipienten aufgestellt.

Die Spannung, die zur Veränderung der Stromstärke über einen Wasserwiderstand angelegt wurde (Fig. 3), konnte wahlweise einer Batterie oder einem Gleichrichter entnommen werden.

Beschreibung der Erscheinungen. In dieser Anordnung sei bei 6 Tor Gasdruck in Wasserstoff eine Glimmentladung von 50 bis 80 mA Stromstärke erzeugt. Dann kann man auf der Anode, wenn ihre Fläche ein Vielfaches von der der Kathode ist, bei Veränderung des Elektrodenabstandes vom kleinstmöglichen bis zum größten folgende Erscheinungen beobachten: Solange die Anode noch von schnellen Primärelektronen aus dem negativen

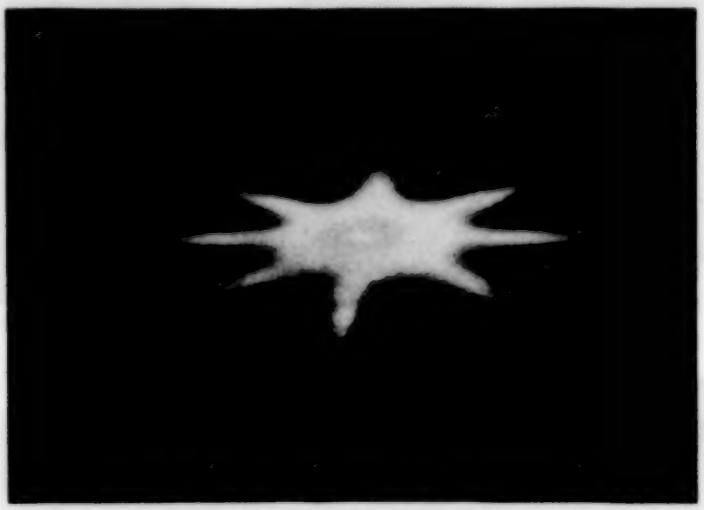


Fig. 4. Stern bei $p = 7{,}5$ Tor Druck und $d = 3{,}5$ cm Elektrodenabstand; $i = 50$ mA. (Der kleine helle Fleck im Zentrum rührt von der eingenieteten Zuleitung her.)

Glimmlicht getroffen wird, fehlt die Anodenhaut ganz[1]). Erst wenn das nicht mehr der Fall ist, entsteht sie und bildet einen in der Mitte der Anode sitzenden kreisrunden Fleck, der den gleichen Durchmesser hat wie die Kathode. Dieser Fleck erhält sehr bald auf seinem ganzen Umfang Knotenstellen am Rande, die sich bei weiterem Entfernen der Anode allmählich zu Armen von wachsender Länge ausbilden, so daß auf der Anode ein vielarmiger Stern erscheint (Fig. 4), der stillsteht, langsam umläuft oder „zappelt". Die Zahl der Sternarme nimmt dabei mit wachsendem Abstand zunächst zu. Erst bei mehr als 7 cm, wenn die Erscheinung ein unruhiges Gebiet durchlaufen hat, in welchem eine Figur infolge des Durcheinanders auf der Anode nicht mehr erkennbar ist (die in einzelne Teile aufgelöste Anodenhaut befindet sich in andauernder schneller Bewegung), geht sie wieder zurück auf vier, drei und schließlich zwei.

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **81**, 799, 1933.

Während aber die Arme der mehr als vierarmigen Sterne aus einem kreisförmigen Zentrum herauswuchsen, besteht das Kreuz einfach aus zwei gekreuzten „Balken" (Fig. 5). Entsprechend ist es mit dem dreiarmigen Stern, und der „zweiarmige" ist ein etwa 1 cm breiter, gerader Balken.

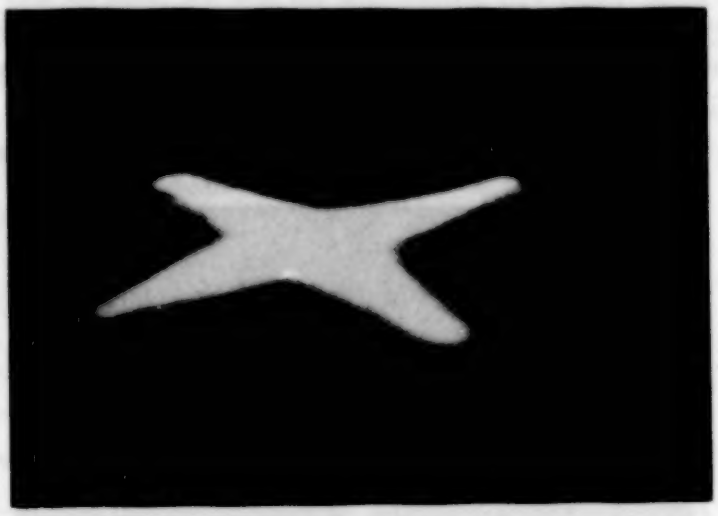


Fig. 5. $p = 4{,}5$ Tor; $d = 5{,}2$ cm; $i = 28$ mA.

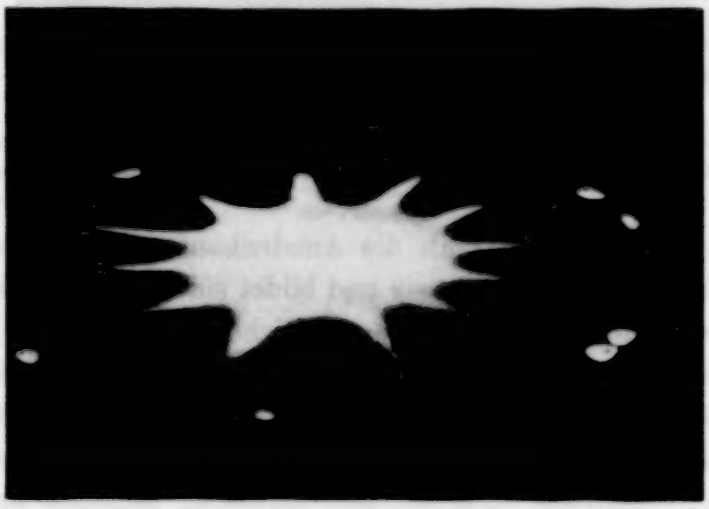


Fig. 6. $p = 8{,}0$ Tor; $d = 5{,}3$ cm; $i = 115$ mA.

Vergrößert man den Elektrodenabstand noch weiter, so tritt eine neue Veränderung ein: der Stern verschwindet plötzlich, und die Entladung setzt sich am Rande der Anode an, dort einen geschlossenen, schmalen leuchtenden Ring bildend. Dieser löst sich bei noch größeren Abständen in einzelne Flecke auf, die aber immer am Rande der Anode sitzen und deshalb Randflecke genannt werden sollen. Beim Übergang vom Stern zur Rand-

bedeckung kann man eine Erhöhung der Entladungsspannung beobachten. Auch treten im Übergangsgebiet meist Stern und Randflecke gleichzeitig auf, vor allem bei großen Stromstärken (Fig. 6).

Bei Verringerung des Elektrodenabstandes springt die Randbedeckung wieder in die Figur im Innern der Anodenfläche um, aber erst bei kleineren Abständen als bei Abstandsvergrößerung, und es vollziehen sich jetzt die geschilderten Veränderungen in der umgekehrten Reihenfolge.

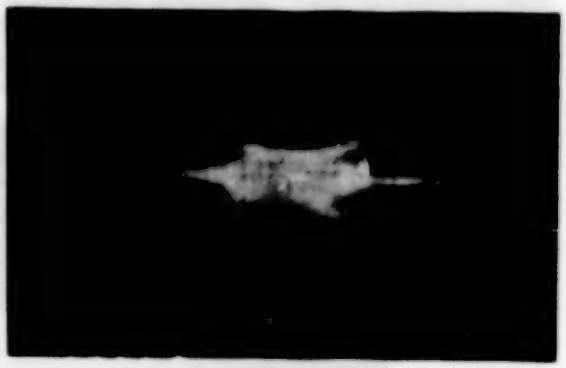


Fig. 7. $p = 7{,}5$ Tor; $d = 3{,}2$ cm; $i = 30$ mA.

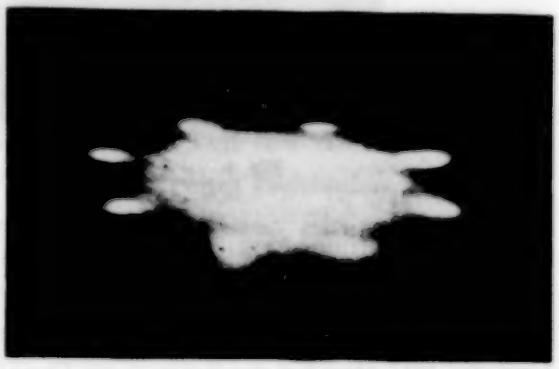


Fig. 8. $p = 7{,}5$ Tor; $d = 3{,}1$ cm; $i = 90$ mA.

Wählt man die Stromstärke kleiner, so nimmt die Anzahl der Sternarme (bei großem Elektrodenabstand die der Randflecke) etwa proportional mit ihr ab. Man kann also aus einem vielarmigen Stern durch Verringern des Stromes allmählich einen solchen mit 8, 7, 6, 5 Armen machen (Fig. 7). Dann ist die Kontinuität meist unterbrochen, und es folgt ein sehr unruhiges Gebiet, bis schließlich — als Stern mit vier Armen — das schon von großen Elektrodenabständen her bekannte Kreuz entsteht. Wird die Stromstärke noch kleiner, so bildet sich das Kreuz auch hier zu einem dreiarmigen Stern und dann zu einem Balken um. Auch dieser verschwindet noch (etwa bei 15 mA), und die Anodenbedeckung besteht dann nur noch aus einem oder mehreren kleinen Flecken am Rande, wie bei großem Elektrodenabstand. Bei kleinen Drucken (4 Tor und weniger) bleibt auch oft ein nicht scharf umgrenzter Lichtfleck in Anodenmitte bestehen.

Bei kleinen Abständen (2 bis 4 cm) bewirkt Stromerhöhung Ausbreitung des Sternzentrums und Verkleinerung der Sternarme zu runden Ansätzen (Fig. 8), die bei sehr großen Strömen (> 100 mA) gänzlich verschwinden. Es ergibt sich daraus, daß man das, was durch eine Abstandsverringerung erreicht wurde, bis zu einem gewissen Grade auch durch Stromerhöhung

erzielen kann: bei Abstandsverringerung verschwinden die Arme im Bedeckungszentrum, bei Stromerhöhung ebenfalls.

Ein anderer Zusammenhang, der auf eine an die Ähnlichkeitsgesetze erinnernde Gesetzmäßigkeit hinweist, besteht zwischen Figuren und Druck: je größer der Druck wird (es wurden Messungen bis $p = 15$ Tor angestellt), desto schmaler und schärfer werden die Umrisse der Figuren (Fig. 9), während sie bei kleinen Drucken (Größenordnung 2 Tor) breit und verwaschen erscheinen (Fig. 5, S. 368). Das gilt sowohl für die Figuren wie für die Randflecke. Der schon erwähnte dreiarmige Stern z. B. erscheint bei

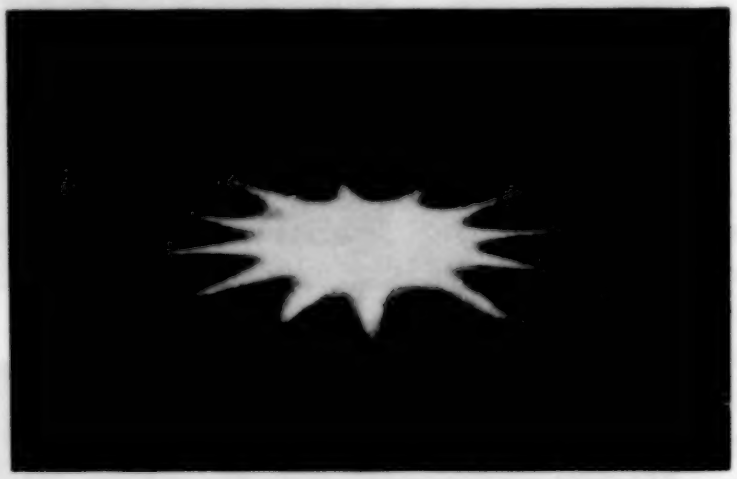


Fig. 9. $p = 8{,}0$ Tor; $d = 3{,}2$ cm; $i = 120$ mA.

11 Tor mit einer Armlänge von 6 cm und einer Armbreite von 0,5 cm, während er bei 3 Tor aussieht, als bestehe er aus drei Kreisscheiben von gleichem Durchmesser (ungefähr 3 cm), die sich teilweise überdecken. Und die Randflecke, die bei hohem Druck als schmale Striche auf dem Rande der Anode saßen, sind aus dem gleichen Grunde bei kleinem Druck bis etwa 1 cm vom Rande weg gewachsen. Auch ist die Zahl der Sternarme unter sonst gleichen Verhältnissen bei hohen Drucken größer, und die Figuren sind sehr viel unruhiger als bei niedrigen. Die Breite der Sternarme ist bei konstantem Druck unveränderlich, so daß sich bei Änderung der Stromstärke nur die Zahl der Arme und ihre Länge ändert.

Als weitere Veränderliche ist noch das Verhältnis der Elektrodenoberflächen wichtig. Ist die Anodenoberfläche ebenso groß wie die der Kathode, so treten keine Figuren auf, sondern die Bedeckung der Anode ist bei großen Elektrodenabständen ein Streifen am Rande, der mehr oder weniger ausgedehnt ist, entsprechend der Größe von Druck und Stromstärke. Nähert man die Elektroden einander, so greift die Bedeckung allmählich

unsymmetrisch auf die ganze Anode über, wobei die Helligkeit nicht über die ganze bedeckte Fläche gleich groß ist. Gelegentlich bildet sich bei kleinem Elektrodenabstand auch ein besonderer Fleck in der Mitte der Anode aus, der bei Steigerung des Stromes oder Verkleinerung des Elektrodenabstandes mit der Randbedeckung verwächst. Ist die Anodenfläche kleiner als die der Kathode, so treten die gleichen Erscheinungen auf, nur kommt bei großen Strömen die Bildung von „Perlen" am Anodenrande dazu, die an anderer Stelle von Güntherschulze und Keller[1]) beschrieben und erklärt ist.

Die Ausbildung der eigentlichen Figuren und Randflecke auf der Anode beginnt erst, wenn man die Oberfläche der Anode wesentlich größer macht als die der Kathode. So wurden sie beobachtet bei einem Verhältnis Anodenfläche F_a: Kathodenfläche $F_k = 4:1$, ihre charakteristische Form nehmen sie aber erst bei noch größeren Flächenverhältnissen an. Der Hauptteil der Messungen wurde deshalb bei $F_a : F_k = 16$ und $F_a : F_k = 20$ ausgeführt. Auch die Aufnahmen sind bei diesen Flächenverhältnissen mit Belichtungszeiten von 40 bis 120 sec gemacht. Die Figuren können vollkommen stillstehen, meist aber laufen sie langsam kontinuierlich oder ruckweise um. Die Randflecke verhalten sich ähnlich: auch sie laufen oft um, aber vielfach nicht gleichmäßig, sondern indem sich ein Fleck in kurzen Zeitabständen teilt und die entstandenen neuen Flecke einen Teil des Anodenumfanges entlanglaufen und sich dann wieder mit einem ruhig stehenden Fleck vereinigen. Nähert man dem Rezipienten einen kräftigen Stabmagneten so, daß in Anodennähe ein Magnetfeld entsteht, so kann man die Umlaufsgeschwindigkeit und sogar den Umlaufssinn der Figuren und Randflecke ändern. Daraus ergibt sich, daß diese langsamen Bewegungen der Figuren von magnetischen Fremdfeldern, in erster Linie vom Erdfelde, herrühren.

Anders ist es mit schnellem Umlaufen und Zappeln der Figuren. Ebensooft wie die Figuren stillstehen oder wenigstens stillzustehen scheinen, oder wie sie langsam umlaufen, kommt es nämlich vor, daß sie unruhig werden und für das Auge der Eindruck eines planlosen Durcheinanders auf dem sonst von der Figur bedeckten Teile der Anode entsteht, aus dem sich mit Mühe noch Arme der Figur erkennen lassen.

Stroboskopische Messungen. Um den Gründen für dieses Verhalten auf die Spur zu kommen, wurden Beobachtungen nach einer stroboskopischen Methode angestellt, die zu überraschenden Ergebnissen führten. In nächster Nähe vor dem Rezipienten wurde ein kleiner Motor aufgestellt, dessen Dreh-

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **81**, 799, 1933.

zahl weitgehend veränderbar war. Auf seiner Achse saß eine Scheibe von 22 cm Durchmesser mit acht gleichmäßig über ihren Umfang verteilten Schlitzen (Schlitzlänge 7,5 cm, Winkelöffnung 5^0). Durch diese Schlitze wurde die Anode der Entladung betrachtet. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß die scheinbar ruhende homogene Figur dadurch entsteht, daß runde Flecke mit einer von Gasdruck, Stromstärke und Elektrodenabstand abhängigen Geschwindigkeit, nahe der Mitte der Anode beginnend, nach außen laufen und dann (1 bis mehrere Zentimeter vom Rande der Elektrode entfernt) verschwinden.

Da sich meist das strahlenförmige Fleckensystem, welches durch seine dauernde, schnelle Bewegung im Auge den Eindruck eines Sternes hervorruft, durch geeignete Wahl der Motordrehzahl zum Stillstand bringen läßt, müssen die Flecke sich mit einer konstanten Frequenz folgen. Diese Frequenz läßt sich bestimmen als Produkt aus der Anzahl a der Schlitze der umlaufenden Scheibe und der Drehzahl n des Motors: $f = a \cdot n$, oder auf Sekunden bezogen:

$$f = \frac{a \cdot n}{60} \frac{\text{Flecke}}{\text{sec}}.$$

Daß die Flecke in der Nähe der Mitte der Anode entstehen und nach außen wandern und nicht etwa von außen nach innen, ergibt eine weitere kurze Betrachtung: Ist die Motordrehzahl ein wenig zu groß, so laufen im Bilde die Flecke nach innen, ist sie zu klein, so bewegen sie sich nach außen. Es hat also, wenn die Schlitze, die den Blick auf die Anode freigeben, einander zu schnell folgen, der zweite Fleck nicht Zeit gehabt, den Ort, an welchem der erste beobachtet wurde, zu erreichen, sondern ist scheinbar nach innen zurückgeblieben. Der dritte Fleck erscheint aus demselben Grunde gegenüber dem zweiten zurückgeblieben, und es entsteht so der Eindruck, daß die Flecke nach innen wandern. Dementsprechend scheinen sie sich nach außen zu bewegen, wenn die Scheibe ein wenig zu langsam umläuft.

Bei den Bildern selbst, welche man bei Gleichlauf durch das Stroboskop erblickt, sind zwei Formen zu unterscheiden:

1. Die bei direktem Anblick als ruhender Stern erscheinende Figur setzt sich aus wenigen Flecken zusammen, welche wandern, wobei manchmal die Auflösung in Flecke nicht schon im Entstehungspunkt erfolgt, sondern etwa die Hälfte des Sternarmes innen auch im Stroboskop von einer zusammenhängenden Lichthaut gebildet wird (Fig. 10) und

2. die bei direktem Anblick nur selten als ruhender, meist als langsam oder schnell umlaufender Stern erscheinende Figur erscheint stroboskopisch

als ein- oder mehrarmige Spirale, deren innerer Teil stets zusammenhängend ist (Fig. 11). Gelegentlich, bei großen Elektrodenabständen und Strömen entartet die Spirale in konzentrische Ringe, so daß der Anblick dem einer ruhigen Wasserfläche entspricht, in die ein Stein geworfen wurde. Vor der Auflösung in Randnähe zerfallen auch die Ringe in Flecke.

Das tatsächliche Verhalten, welches aus diesen Erscheinungsbildern abgeleitet werden kann, ist folgendes:

1. Wenn stroboskopisch nur Flecke sichtbar werden, so setzt die Entladung in der Nähe der Anodenmitte ein; der entstehende Fleck zerteilt

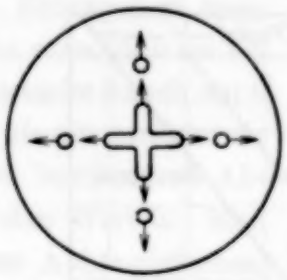


Fig. 10. Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung an.

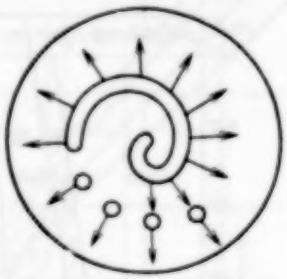


Fig. 11. Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung an.

sich sofort in zwei, die nach genau entgegengesetzten Richtungen auseinanderlaufen. Dann folgt bei einem zweiarmigen Stern („Balken") das nächste Fleckenpaar auf der gleichen Bahn, bei einem vierarmigen um 90^0, bei einem sechsarmigen um 60^0 usw. versetzt.

Erfolgt die Auflösung in Flecke erst im Verlauf des Armes (oft bei Balken, wenn d groß ist und bei vielarmigen Sternen, wenn d klein und der Strom groß ist), so gehen Erzeugung und erster Teil der Wanderung der leuchtenden Flächen kontinuierlich vor sich, und das Zerreißen in Flecke erfolgt erst auf dem Wege. Dabei kommt es oft vor, daß die Fleckfrequenz für die einzelnen Arme bis zu 30% verschieden ist. [Bei sehr kleinen Elektrodenabständen, wenn die Arme eben erst aus der kreisförmigen Anodenbedeckung herausgewachsen sind, tritt überhaupt keine sichtbare Bewegung auf (Beispiel: der Stern in Fig. 8, S. 369).] Auch kommen Geschwindigkeitsschwankungen innerhalb eines Armes vor. Es läuft dann, da sie sich über stroboskopisch merkliche Zeiten erstrecken, nicht nur ein Fleck, sondern eine Gruppe von aufeinanderfolgenden mit anderer Geschwindigkeit.

2. Im Falle der Spirale erfolgt die Fleckerzeugung und Ausbreitung über den inneren Wegteil stets in Form einer zusammenhängenden Lichthaut; erst dann tritt die Zerreißung in Flecke ein. Aber die Ausbreitung erfolgt, wenigstens im zusammenhängenden Teile, nicht mehr auf vorgegebenen, radialen Bahnen, sondern die Fleckabwanderung ändert kontinuierlich

ihre Richtung, sie läuft um. Für direkten Anblick erscheint deshalb auch stets der stroboskopisch als zusammenhängendes Lichtband gesehene Teil der Spirale als vollbedeckte Kreisfläche (Fig. 9, S. 370).

Der äußere Fleckenteil kann in vorgegebenen, rein radialen Bahnen laufen, so daß das direkt blickende Auge einen ruhenden Stern sieht, oder ebenfalls umlaufen. Ist die Spirale zweiarmig, so tritt die Abwanderung nach außen gleichzeitig an zwei gegenüberliegenden, umlaufenden Stellen ein, bei einer dreiarmigen an drei um 120^0 versetzten usw. Fig. 12 veranschaulicht schematisch, bei welchen Strömen und Elektrodenabständen

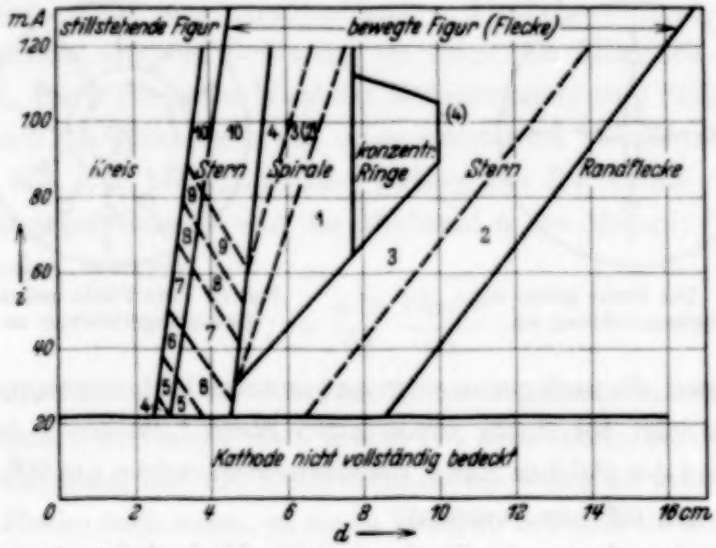


Fig. 12. Vereinfachte schematische Darstellung des stroboskopischen Anblicks der Figuren bei 7,0 Tor.

etwa die einzelnen Erscheinungsformen bei $p = 7{,}0$ Tor auftreten. Die Zustände sind allerdings nicht so stabil, daß man scharfe Grenzlinien ziehen könnte; die eingetragenen Formen sind deshalb nur als brauchbare Orientierung zu werten.

Man sieht, daß sich das Figurengebiet bei 7 Tor je nach der Stromstärke von 2,5 bis 4 cm bis zu 8 bis 14 cm Elektrodenabstand erstreckt. Bei kleinen Abständen liegt zunächst ein Bereich stillstehender Sterne, denen ein solches mit bewegten folgt. In beiden nimmt die Armzahl mit Stromstärke und Abstand zu. Dann kommt bei mittleren Abständen das Gebiet der Spiralen, deren Armzahl mit wachsendem Abstand abnimmt. An seinem oberen Ende wurde gelegentlich das kleine Spezialgebiet der Ringe beobachtet. Bei großen Abständen treten schließlich langarmige Sterne mit 4, 3 oder 2 Armen auf. In den Übergangsgebieten Stern—Spirale und Spirale—Stern liegen verbreitete Gebiete von Unruhe, d. h. die Flecke laufen dort planlos nach außen. Soweit sich in diesen Gebieten wenigstens kurzzeitig Figuren

erkennen ließen, sind diese in Fig. 12 verwertet; die unruhigen Gebiete selbst wurden nicht eingetragen.

Die Frequenzbestimmung ist am einfachsten und in den daraus zu ziehenden Schlüssen am übersichtlichsten, wenn die stroboskopische Figur den Spezialfall konzentrischer Ringe zeigt. Dann hat die Frequenz abhängig von Stromstärke und Abstand den in Fig. 13 und 14 veranschaulichten linearen Verlauf. Und zwar steigt sie mit dem Strome i und sinkt mit dem Abstande d. Extrapoliert man, so erkennt man, daß sie bei der Stromstärke 0 auch mit 0 beginnt; ebenso erreicht sie bei einem bestimmten Abstand d_0 den Wert 0. Man kann diese Abhängigkeiten, wenn man von Extremfällen absieht, durch die einfache Gleichung:

$$f = c\,(d_0 - d)\,i$$

zum Ausdruck bringen, wobei c eine Konstante ist. Der Punkt $d = d_0$ wird allerdings nie erreicht. Entweder springt die Entladung schon vorher an den Anodenrand, oder die Frequenz weicht vom linearen Verlauf nach zu großen Werten hin ab, wenn d gegen d_0 geht.

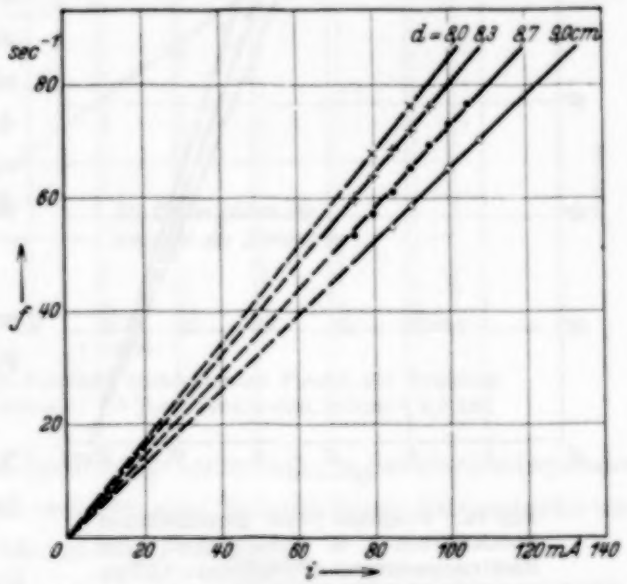


Fig. 13. Frequenz f bei verschiedenen Elektrodenabständen d in Abhängigkeit von der Stromstärke i. Gasdruck: 7,0 Tor.

Auch die Geschwindigkeit v, mit der die Bewegung über die Anode hin erfolgt, läßt sich überschlägig bestimmen. Ist s die Länge des radialen Weges, den die Entladung bei ihrer Ausbreitung zurücklegt, so ist:

$$v = s \cdot f, \quad (f = a \cdot n;\ a = 8).$$

Wünscht man v in cm/sec und berücksichtigt noch, daß die zweite Entladungswelle schon entsteht, wenn die erste erst etwa drei Viertel des Weges s zurückgelegt hat, so wird die Geschwindigkeit:

$$v = \frac{3}{4}\,\frac{s \cdot 8 \cdot n}{60} = \frac{s \cdot n}{10}\ \text{cm/sec}.$$

So berechnet, liegen die Geschwindigkeiten, die den Frequenzen nach Fig. 13 und 14 zugeordnet sind, zwischen 200 und 400 cm/sec.

Weit schwieriger sind die Verhältnisse zu überblicken, wenn Sterne und Spiralen als stroboskopische Figuren auftreten. Man erhält zwar auch dann Abhängigkeiten von Strom, Abstand und Druck, aber diese sind so beschaffen, daß sie sich nicht in eine einfache mathematische Form bringen lassen. Man kommt erst weiter, wenn man nicht mehr die Frequenz f, sondern die Zahl z aller in der Zeiteinheit entstehenden Flecke zur Grundlage der Betrachtungen macht. Dann stimmt überraschenderweise die oben abgeleitete Gleichung

$$f = c\,(d_0 - d)\,i$$

wieder [in der abgewandelten Form

$$z = C\,(d_0 - d)i].$$

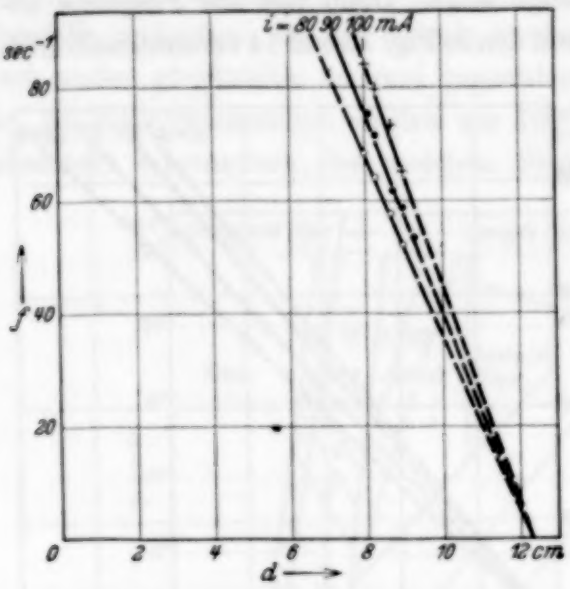


Fig. 14. Frequenz f bei verschiedenen Stromstärken i in Abhängigkeit vom Elektronenabstand d. Gasdruck: 7,0 Tor.

Nur ist der Nachweis hier infolge der Instabilität der Figuren sehr schwer zu erbringen. Die Fig. 15 und 16 zeigen das Ergebnis von Messungen an Sternen verschiedener Armzahl, welche die Annahmen bestätigen. Bei Spiralen scheitert die Nachprüfung an der großen Zahl der einzelnen Flecke; immerhin konnte auch da grundsätzlich derselbe Charakter erkannt werden.

Die Fleckgeschwindigkeiten können — für alle Messungen betrachtet — bis zu sehr kleinen Werten abnehmen (so, daß man die Bewegung noch mit bloßem Auge wahrnimmt); die größten beobachteten liegen bei 600 cm/sec.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß die Anzahl z der in der Zeiteinheit entstehenden Flecke in weiten Grenzen linear mit der Stromstärke zu- und mit dem Elektrodenabstand abnimmt. Auf eine ganz entsprechende Abhängigkeit wurde schon bei der Beschreibung der Stromabhängigkeit der sichtbaren Erscheinungen (S. 369) hingewiesen: Auch da bewirkte Stromerhöhung das gleiche wie Abstandsverringerung. Außerdem wird z gleichzeitig mit dem Drucke kleiner. Der Fall konzentrischer Kreise läßt das als Spezialfall am einfachsten erkennen, weil in dem beschränkten Bereiche seines Auftretens Armzahl und Armlänge konstant sind.

Spannung und Elektrodenabstand. Interessante Eigentümlichkeiten zeigt bei Veränderung des Elektrodenabstandes d die Entladungsspannung U.

Man kann den Gesamtspannungsabfall zwischen Anode und Kathode der Entladung in drei grundsätzlich voneinander verschiedene Teile gliedern:

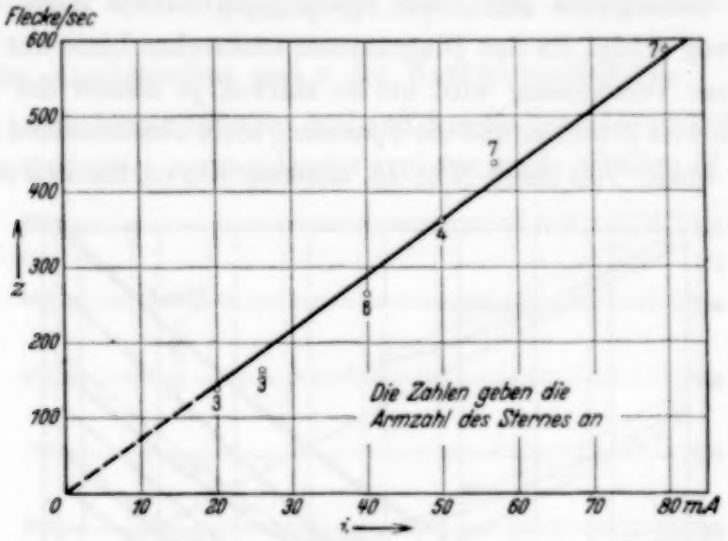


Fig. 15. Anzahl z der je Sekunde entstehenden Flecke als Funktion der Stromstärke i. Gasdruck: 6,0 Tor; Elektrodenabstand: 5,0 cm.

Kathodenfall, Anodenfall und Spannungsverbrauch im dazwischenliegenden Teile, dem Rumpf. Die beiden ersteren sind bei gegebener Stromstärke und gegebenem Druck konstant [wenn man den Elektrodenabstand nicht so klein macht, daß Komplikationen auftreten[1])], der Spannungsverbrauch im Rumpf ändert sich linear mit der Länge der von ihm erfüllten Strecke[2]). Daraus folgt, daß in einem Diagramm $U = f(d)$ der Spannungsverlauf für den Rumpf aufgezeichnet ist, während Kathoden- und Anodenfall nur als additive Konstanten eingehen, die als hier unwesentlich nicht betrachtet werden sollen.

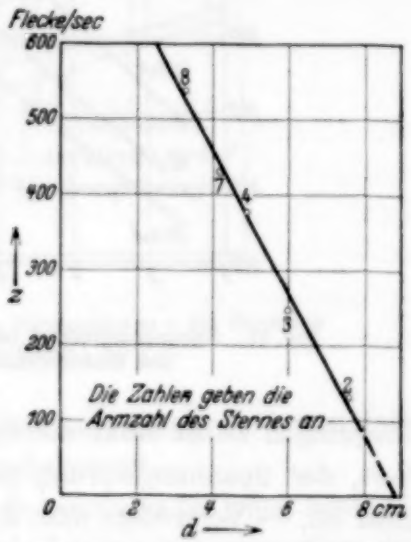


Fig. 16. Anzahl z der je Sekunde entstehenden Flecke als Funktion des Elektrodenabstandes d. Gasdruck: 6,0 Tor; Stromstärke: 50 mA.

In Fig. 17 und 18 sind für $p = 7{,}0$ und 5,0 Tor Spannungs-Abstandskurven für verschiedene Stromstärken gezeichnet. Man erkennt daraus einen charakteristischen Verlauf: Bei Elektrodenabstandsverringerung nimmt die Spannung zunächst annähernd erwartungsgemäß dem Gradienten in

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **81**, 799, 1933. — [2]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ebenda **81**, 283, 1933.

Wasserstoff entsprechend ab. Gelangt man jedoch in die Nähe des Punktes, bei welchem die Entladung auf der Anode vom Rande weg zur Figur umspringt, so verlangsamt sich diese Spannungsabnahme mehr und mehr, bis der Sprung erfolgt (in den Diagrammen senkrechte Linie mit Pfeil nach unten). Diese Verzögerung wird um so stärker, je kleiner der Strom ist, ja es kann so weit kommen, daß die Spannung trotz abnehmenden Abstandes wieder um einige Volt steigt (Fig. 18, unterste Kurve, für 12,5 mA). Beim

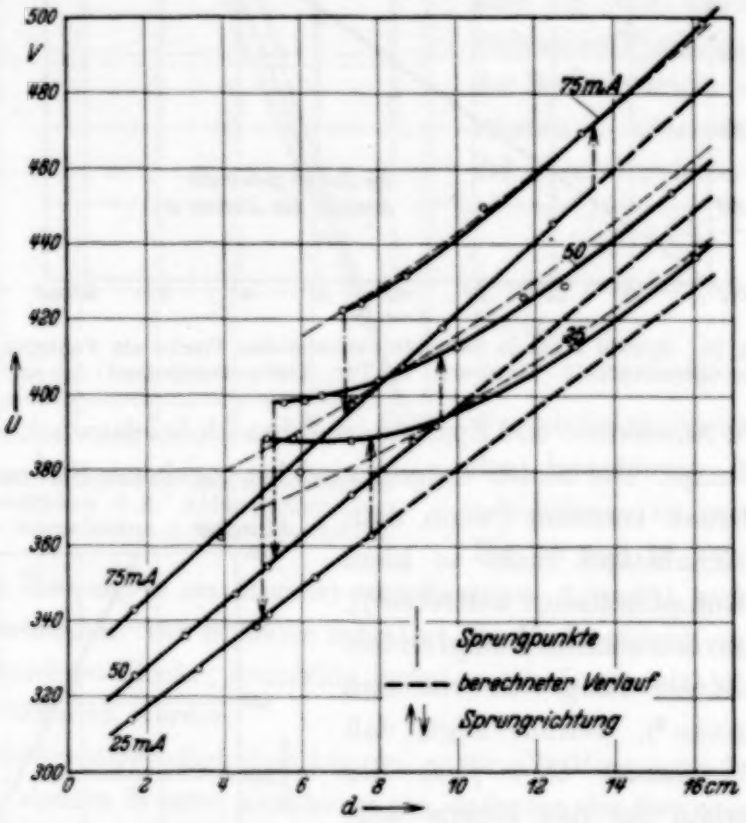


Fig. 17. Spannungsverlauf bei verschiedenen Stromstärken i als Funktion des Elektrodenabstandes d. Gasdruck: 7,0 Tor.

Umspringen selbst sinkt die Spannung plötzlich um einen beträchtlichen Wert, der Spannungssprung genannt sei, und nimmt dann weiter genau linear ab. — Vergrößert man den Elektrodenabstand wieder, so erfolgt der Sprung von Figur zu Randflecken und damit der Spannungssprung nach oben (in den Abbildungen gekennzeichnet durch eine senkrechte Linie mit Pfeil nach oben) erst bei viel größeren Abständen (Fig. 19), was schon bei der Beschreibung der Figuren erwähnt wurde. Dementsprechend ist der dabei auftretende Spannungssprung auch viel kleiner (Fig. 20).

Zur Erklärung des Spannungssprunges kann in erster Linie die Tatsache herangezogen werden, daß der wahre Elektrodenabstand d' Kathode

—Anodenrand größer ist als der gemessene d, wenn die Entladung ausschließlich am Rande der Anode sitzt (Fig. 21). Rechnerisch ergibt sich d' zu:

$$d' = \sqrt{(R - r)^2 + d^2},$$

wobei R der Anodenradius und r der Kathodenradius ist.

Dabei ist die kleine additive, in d und d' enthaltene Länge von Kathoden- und Anodenfallgebiet vernachlässigt und für beide Größen (d und d') der

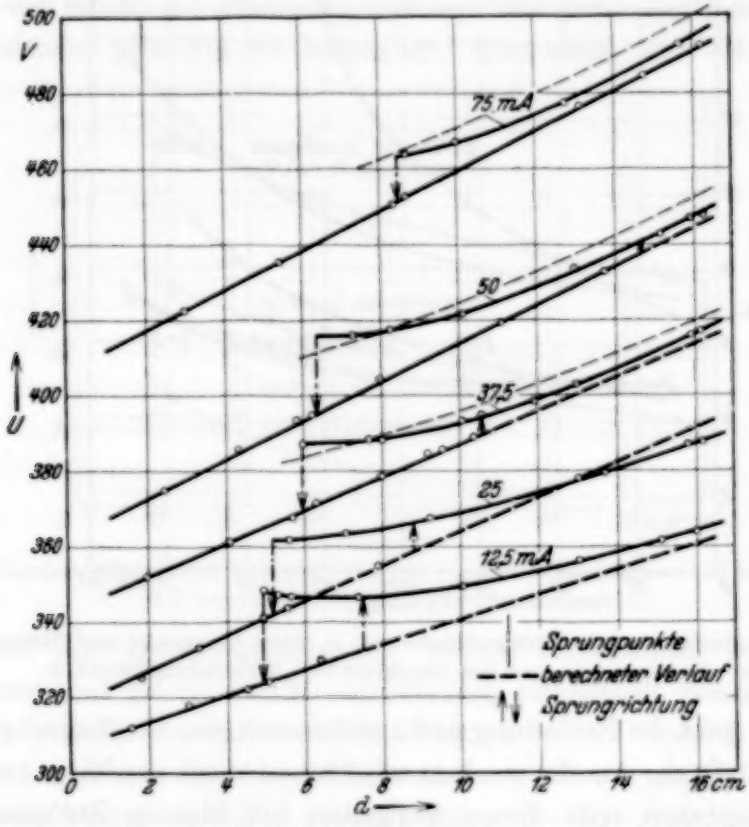


Fig. 18. Spannungsverlauf bei verschiedenen Stromstärken i als Funktion des Elektrodenabstandes d. Gasdruck: 5,0 Tor.

kürzeste Weg von der Kathode zur Anode zugrunde gelegt, weil man damit dem Ergebnis der Messungen am besten nahekommt.

Mit Hilfe der Differenz d'—d der Abstände kann man für jeden Abstand d die zusätzliche Spannung für das Randbedeckungsgebiet gegenüber dem Figurengebiet als Produkt aus dem mittleren Spannungsverbrauch E und d'—d berechnen. Dabei ist die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich die Träger, über viele Weglängen betrachtet, geradlinig von Elektrode zu Elektrode bewegen. Zeichnet man den Spannungsverlauf für Figurenbedeckung (kleine Abstände d) bis zu den größten Abständen extrapoliert durch (aus dieser Geraden wurde der Spannungsverbrauch E be-

stimmt) und zählt dazu die berechneten zusätzlichen Spannungen, so erhält man tatsächlich Kurven, die annähernd den Spannungsverlauf im Randbedeckungsgebiet wiedergeben. Sie sind in Fig. 17 und 18 gestrichelt eingezeichnet.

Diese Kurven liegen allerdings bei großen Abständen im allgemeinen einige Volt zu hoch; kurz vor dem Umsprung nach unten liegen sie dagegen

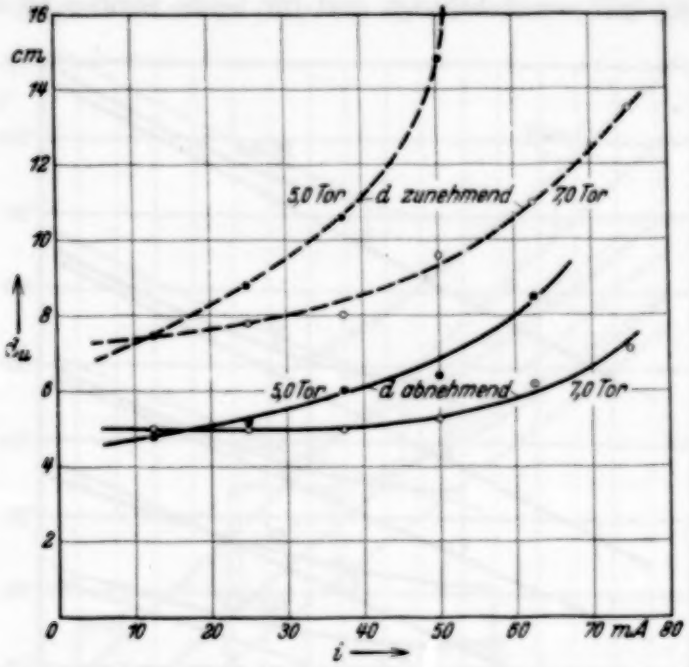


Fig. 19. Zusammenhang von Elektrodenabstand d_u beim Umsprung und Stromstärke i bei abnehmendem und bei zunehmendem Elektrodenabstand d.

zu tief. Dort geht die Entladung nicht mehr auch nur annähernd geradlinig von der Kathode zur Anode, sondern wird schon stark zur Mitte gekrümmt. Am ausgeprägtesten tritt dieses Verhalten bei kleinen Strömen in Erscheinung, wie die folgende Zusammenstellung von Meßwerten zeigt:

Obere Sprungspannung U für abnehmenden Elektrodenabstand.

p Tor	i mA	$U_{ber.}$ V	$U_{gem.}$ V	$U_{ber.} - U_{gem.}$ V
7,0	75	423	423	0
7,0	50	386	398	12
7,0	25	370	388	18
5,0	75	465	463	— 2
5,0	50	412	416	4
5,0	37,5	384	388	4
5,0	25	354	363	9
5,0	12,5	336	349	13

Nicht berücksichtigt werden konnte bei der Berechnung die Querspannung, welche nötig ist, um die negativen Träger aus dem gesamten Entladungsquerschnitt am Elektrodenrand zusammenzuziehen.

Zur Kontrolle wurde der Spannungsverbrauch E auch aus dem Spannungsverlauf im Randbedeckungsgebiet bestimmt, indem $U = f(d')$, bei großen Abständen eine Gerade, gezeichnet wurde. Er ist innerhalb der Fehlergrenzen mit dem bei kleinen Abständen gemessenen gleich.

Über die Größe der Spannungssprünge und ihren Zusammenhang mit der Stromstärke gibt Fig. 20 Aufschluß. Man sieht, daß bei wachsender

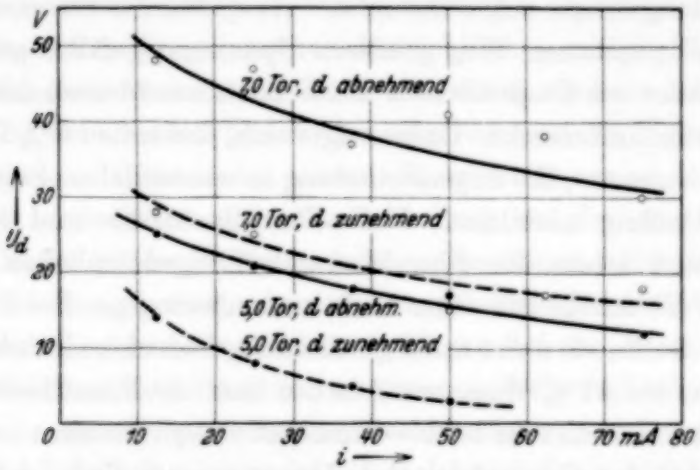


Fig. 20. Zusammenhang von Spannungssprung U_d und Stromstärke i bei abnehmendem und bei zunehmendem Elektrodenabstand d.

Stromstärke der Spannungssprung in beiden Richtungen, bei Abstandsverringerung und bei Abstandsvergrößerung, allmählich kleiner wird, desgleichen bei abnehmendem Druck. Man kann daraus und aus den Kurven „Elektrodenabstand beim Umsprung" (Fig. 19) schließen, daß das Umspringen von der Figur zu ausschließlicher Randbedeckung an die Bedingung geknüpft ist, daß zwischen den beiden Zuständen noch eine merkliche Spannungsdifferenz vorhanden ist. Geht diese unter einen Grenzwert von einigen Volt (etwa 3 Volt), so tritt kein Sprung mehr ein, sondern die Figur kann sich erhalten, meist als unscharfer Fleck, annähernd in Anodenmitte. Das gilt sowohl für große Stromstärken wie auch für kleine Drucke, so daß dadurch eine untere Druckgrenze für die besprochenen Erscheinungen überhaupt gegeben ist, die bei 2 bis 3 Tor liegt.

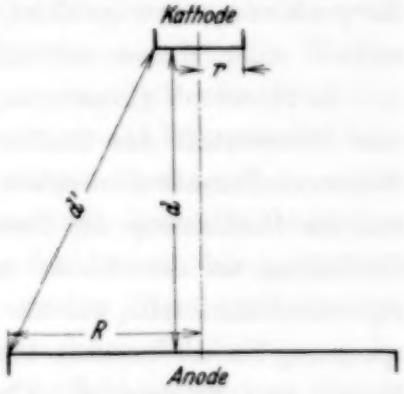


Fig. 21.

Die lichtlosen Teile der Anode. Die Frage, ob die lichtlosen Teile der Anode auch an der Stromführung beteiligt sind, wurde untersucht, indem die Anode in ein System von konzentrischen Ringen aufgeteilt wurde. An der Figurenbildung selbst konnte man sehen, daß durch diese Maßnahme die Erscheinungen an sich nicht gestört werden. Das Ergebnis der bei verschiedenen Drucken, Strömen und Elektrodenabständen vorgenommenen Messungen war, daß die lichtlosen Teile der Anode immer nur unwesentlich an der Stromführung beteiligt sind; sie tragen nur wenige Prozente des Gesamtstromes. Sie nehmen also nur die wenigen, durch Diffusion auftreffenden Ladungsträger auf, während der Hauptteil des Stromes den durch den Anodenfall gegebenen Weg größeren Spannungsgefälles geht.

Das Verhalten von Gasgemischen. Schließlich wurde noch das Verhalten von Gasgemischen untersucht. Dabei zeigte sich, daß schon 3% Wasserstoff, reinem Argon zugesetzt, die Argonentladung in wesentlichen Zügen zu einer Wasserstoffentladung umbilden. Vor allem Spektrum und kathodische Stromdichte sind schon die dem Wasserstoff eigentümlichen geworden. Auch hat sich die Anode mit einer Lichthaut überzogen. Bei 7% Wasserstoffzusatz ist die Anode nicht mehr gleichmäßig bedeckt, sondern der Rand ist am hellsten; bei 12% Wasserstoff haben sich die Randflecke gebildet, und dann erscheint auch sehr bald — zunächst verschwommen — die Figur. Dieses Verhalten des Gemisches wird daraus verständlich, daß die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs nur 13,5 (H_1) bzw. 15,4 (H_2) Volt beträgt, während sie bei Argon 15,7 Volt beträgt: aus dem leichter ionisierbaren Wasserstoff werden infolgedessen schon, wenn er in geringen Mengen auftritt, die positiven Ionen gebildet, und damit nimmt die Entladung die Kennzeichen einer Wasserstoffentladung an.

In Stickstoff (Ionisierungsspannung 15,8 Volt) bewirken schon Spuren von Wasserstoff das Auftreten von Randflecken, bei weniger als 10% Wasserstoffzusatz sind schon die Figuren vorhanden, bei 20% Zusatz läßt sich im Stroboskop die Bewegung der Flecke verfolgen. Dabei hat die Entladung an der Anode noch durchaus die ziegelrote, dem Stickstoff eigentümliche Farbe, was nur damit erklärt werden kann, daß die Anregungsspannung für die intensivsten Bogenlinien von Stickstoff niedriger liegt als für die von Wasserstoff. Charakteristisch für das Gemisch ist, daß auch bei sehr großem Wasserstoffanteil die Flecke sehr viel langsamer laufen bzw. in der Zeiteinheit sehr viel weniger Flecke entstehen als in reinem Wasserstoff. Schon wenn man solchem nur wenige Prozente Stickstoff zusetzt, geht die Zahl der sekundlich erzeugten Flecke auf etwa 100 zurück und bleibt auch bei Zunahme des Stickstoffgehalts in dieser Größenordnung.

Aus dieser Tatsache Schlüsse zu ziehen, ist jedoch außerordentlich schwierig, weil in einem derartigen Gemisch, wenn auch in geringem Maße, Stickstoff-Wasserstoffverbindungen (NH_3) entstehen und eine Rolle spielen können.

Ganz ähnlich liegen die Dinge, wenn man reinem Wasserstoff Sauerstoff zusetzt. Dabei entsteht mit Sicherheit in der Entladung H_2O (Nachweis mit P_2O_5 im Rezipienten; das Wasser wird chemisch gebunden, im Rezipienten ist nach einiger Zeit nur noch die im Überschuß vorhandene Gasart nachweisbar). Diese Feuchtigkeit ist vermutlich die Ursache für die eigenartigen, ganz langsam bewegten oder stillstehenden Figuren auf der Anode, die in einem solchen Gemisch entstehen. In reinem Sauerstoff ist die Anodenhaut nur ein ganz schwacher Schimmer, und das bleibt zunächst auch bei Wasserstoffzusatz so. Doch allmählich wird sie heller und scharf umgrenzt, bis bei starkem Überwiegen des Wasserstoffs Figuren und Randflecke entstehen. Setzt man reinem Wasserstoff einige Prozente Sauerstoff zu, so konzentriert sich die Entladung auf der Anode in einzelne, ruhende Flecke in der Mitte und ihrer Umgebung. Hat man Phosphorpentoxyd im Rezipienten, so wird die gebildete Feuchtigkeit allmählich aufgebraucht. Das bewirkt, daß diese Flecke auf der Anode Verbindungsarme erhalten, auf den Rand zu wandern und die für reinen Wasserstoff beschriebene schnelle periodische Fleckwanderung einsetzt, bis schließlich der alte Zustand erreicht ist, in welchem aller zugeführte Sauerstoff in Wasser verwandelt und gebunden ist.

Versuch einer Deutung der Erscheinungen. Wasserstoff nimmt mit seiner Anodenglimmhaut eine Ausnahmestellung unter allen Gasen ein. Er ist das einzige bekannte Gas, bei dem eine Anodenglimmhaut, deren Größe durch Stromstärke und Gasdruck vorgeschrieben ist, die Wiederzusammenziehung der sich von der Kathode aus ausbreitenden Strömung nach der Anode hin erzwingt. Hierzu tritt noch eine zweite Eigentümlichkeit: Löst sich die Anodenglimmhaut in einzelne bewegte Flecke auf, so unterschreitet die Fleckbreite niemals ein bestimmtes, vom Gasdruck abhängiges Mindestmaß, wie schon bei der Beschreibung der Druckabhängigkeit der Glimmhautformen angegeben wurde. Diese beiden Eigentümlichkeiten, deren Ursache aufzuklären hier zu weit führt, geben die Erklärung der beobachteten Erscheinungen. Die erste Eigentümlichkeit führt zu dem in Fig. 22 veranschaulichten Stromverlauf.

δ ist der Durchmesser der Anodenglimmhaut; der über dieser vorhandene Anodenfall beträgt etwa 20 Volt. Gestrichelt sind die Stromlinien, längs deren der Strom mit einem gewissen Gradienten verläuft. Wegen dieses Gradienten ist die Spannung zwischen einem Punkt A und der Anode

größer als zwischen dem Punkt B und der Anode. Infolgedessen sind die Entladungsbedingungen für die Elektronen an der äußeren Kante der Anodenglimmhaut günstiger als in ihrer Mitte. Die Anodenglimmhaut muß deshalb am äußeren Rande zunehmen und stirbt in der Mitte ab. Es bilden sich bei genügender Stromstärke nach außen wandernde Ringe (S. 373 und 375).

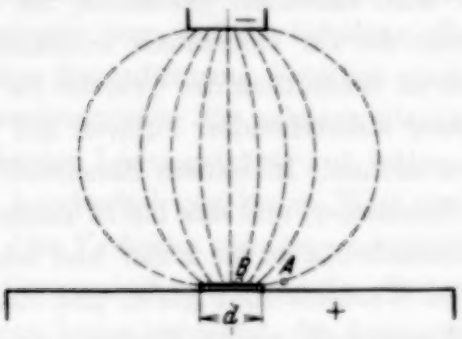


Fig. 22.

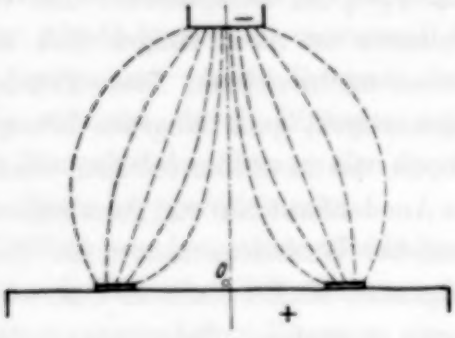


Fig. 23.

Offenbar erfolgt die Verlagerung der Anodenglimmhaut oder ihre Wanderung um so schneller, je größer die Elektronenkonzentration bei A ist, also je größer die Stromstärke und je kleiner der Abstand ist, wie beobachtet.

Haben die Ringe einen bestimmten Weg zurückgelegt, so entspricht der Feldverlauf der Fig. 23. Dann wird die Spannung zwischen einem Punkt 0 unmittelbar über der Anode und der Anode selbst so groß, daß die Entladung hier neu zündet. Kurz danach verschwinden die nach außen gewanderten Ringe, und das Spiel beginnt von neuem.

Daß die Entladung sich an der Anode zusammenzieht, bedeutet wohl, daß der Strom nur dann in die Anode eintreten kann, wenn eine bestimmte vom Gasdruck abhängige Mindeststromstärke vorhanden ist. Daraus folgt, daß die Raumladungszone vor der Anode eine durch diese Stromdichte gegebene Mindestdicke nicht unterschreiten kann; außerdem ist die Strömung nur möglich, wenn vor der Anode hinreichende Mengen positiver Ionen durch Stoß erzeugt werden. Erleiden nun die Elektronen in Wasserstoff besonders große Stoßverluste, so können diese positiven Ionen in Wasserstoff nur dort gebildet werden, wo die Raumladungszone am dünnsten ist, d. h. wo die Elektronen bis zur Erreichung der Ionisierungsspannung die wenigsten Stöße erleiden. Unter diesen Umständen kann außerhalb der Anodenglimmhaut die Spannung zwischen Anode und äußerer Grenze der Raumladungszone um a Volt (anscheinend bis zu 3 Volt) höher sein, als in der Anodenglimmhaut, ohne daß dadurch die Elektronen zur Ionisierung befähigt werden, weil die Raumladungszone hier dick ist und die Elektronen mehr verlustreiche Zusammenstöße erleiden als in der dünnen

Anodenglimmhautzone. Steigt die Spannung jedoch auf mehr als a Volt Differenz an, so setzt die Entladung an dieser Stelle ein und stirbt an der bisherigen.

Aus der beobachteten Tatsache, daß für die Anodenglimmhaut ganz ähnlich wie für das negative Glimmlicht eine bestimmte Mindestbreite vorgeschrieben ist, folgt ohne weiteres, daß die Ringe sich alsbald in einzelne Flecke hinreichender Breite auflösen müssen, wenn bei ihrer Ausbreitung bei der gegebenen Stromstärke ihre Breite kleiner werden würde, als hiernach zulässig ist. Sind dabei einzelne Teile der Anodenoberfläche in einem Zustand (adsorbierte Gashaut usw.), der sie befähigt, bei der Konkurrenz um die Fleckenbildung den Sieg davonzutragen, so werden die Flecke sich immer auf diese Stellen zusammenziehen und von ihnen aus radial weiterwachsen. Es entsteht der Eindruck einer ruhenden Figur. Daß diese Figur dann weiter durch ein Magnetfeld langsam gedreht wird, ist wohl nicht weiter erstaunlich.

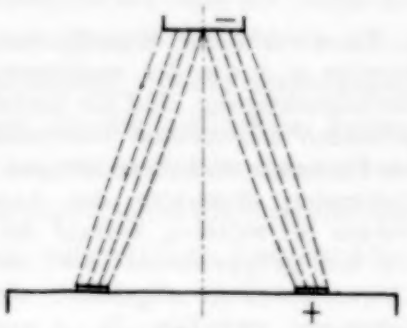


Fig. 24.

Schon eine geringe Feuchtigkeitsmenge ruft den Ionenmanteleffekt[1]) hervor. Aus der Strömung der Fig. 23 wird die Strömung der Fig. 24.

Bei dieser Strömung fehlt jegliche Veranlassung für das Wandern der Anodenglimmhaut. Wasserdampf nagelt die Anodenglimmhaut fest, wie beobachtet.

Zum Abschluß der Arbeit spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze, für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse und die freundliche Förderung der Messungen meinen herzlichsten Dank aus.

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **91**, 724, 1934.

Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente [1]).

III. Über den Ursprung und den Gültigkeitsbereich des aufgestellten Kriteriums des Supraleitvermögens.

Von **Z. A. Epstein** in Moskau.

(Eingegangen am 3. Juli 1935.)

I. Es werden die Begriffe der annähernd unbeeinflußten zwischenatomaren Strecke e, sowie der maximalen Schwingungsamplitude a_m eingeführt unter Berücksichtigung, daß die bestehenden für die Bestimmung der e und a_m maßgebenden allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zwischen den Direktionskräften D der Elemente und ihren übrigen Parametern (Tabelle 1) von dem sich allmählich ändernden Charakter des Atomaufbaues entsprechend modifiziert werden, woraus im weiteren Verlauf der Untersuchung die Möglichkeit des Entstehens von sich gruppenweise abwechselnden supraleitenden und nicht supraleitenden Elementenreihen abgeleitet wird. Es werden allgemeine, angenäherte Beziehungen zwischen D, e und der atomaren Kompressibilität $\beta = \varkappa/d^2$ (d = Atomabstand) aufgestellt und auf Grund der Eigenschaften der Größe a_m, der mittleren $\bar{e}$, der minimalen e_{min}, und der konstanten ε annähernd unbeeinflußten zwischenatomaren Strecken gefolgert, daß der Supraleitzustand eine allgemeine Eigenschaft der Elemente ist, die ein jedes bei hinreichend tiefer Temperatur erreichen muß. — II. Es wird gezeigt, daß die notwendige Bedingung der Allgemeingültigkeit irgendeiner Eigenschaft einer gegebenen Elementenreihe in dem allen ihren Gliedern annähernd gleichen Atomaufbau besteht, und daraus das Verhalten des Galliums dem aufgestellten Kriterium der Supraleitung gegenüber als mit der Theorie in Einklang klargelegt. — III. Durch eingehende direkte Analyse der aufgestellten Bedingungen des Entstehens der Supraleitung gelangt man zur Größe $a_m/\bar{e}$, welche sich für alle Supraleiter als nicht viel voneinander verschieden und stets geringer als für nicht supraleitende Elemente erweist, und findet darin den Grund der Abhängigkeit des Supraleitvermögens von bestimmten Werten des atomaren Spannungskoeffizienten α/β (α = Ausdehnungskoeffizient), nachdem gezeigt wird, daß $a_m/\bar{e}$ der Quadratwurzel aus α/β proportional ist. — IV. Es wird die Möglichkeit von Ausnahmen von den aufgestellten Gesetzmäßigkeiten, herrührend von speziellen Eigentümlichkeiten des Atomaufbaues bestimmter Elemente besprochen und auf die Wichtigkeit der Untersuchung des — bei der von uns gewählten Systematik der Elementenanordnung — stets gruppenweisen Auftretens der Supraleiter hingewiesen.

Einleitung.

Die Ausführungen der beiden ersten Teile dieser Arbeit sind von dem Gedanken geleitet, daß das Supraleitvermögen der Elemente nicht aus dem Charakter des inneren Aufbaues der Atome eines Elementes hervorgeht, nicht etwa von der Elektronenzahl der einen oder anderen Elektronenschale direkt abhängig ist und daher nicht durch die Stellung des Elementes im periodischen

[1]) I. und II. Teil (im folgenden mit I und II bezeichnet) in ZS. f. Phys. **62**, 401; **63**, 640, 1930.

System, sondern mehr durch die indirekt aus dem Aufbau des Atoms resultierenden, *zwischen den Atomen wirkenden* Kräfte bestimmt ist (vgl. I, S. 409 und 410, II, S. 651 ff.).

Dementsprechend wurde auch als Leitschnur bei der Betrachtung und Diskussion der hierzu gehörigen Erscheinungen und Eigenschaften der Elemente nicht die übliche Klassifikation derselben ihrem Atomgewichte bzw. ihrer Kernladung nach, sondern *eine Klassifikation nach der Größe der Direktionskraft* D ($D = 4\pi^2 M \nu^2$) der Elemente zugrunde gelegt[1]). Und von dieser ausgehend, konnte auch für die hauptsächlichen, von der entwickelten Theorie geforderten Gesetzmäßigkeiten, soweit für die entdeckten Supraleiter experimentelle Bestimmungen ihrer thermo-elastischen Parameter vorlagen, eine Bestätigung gefunden, sowie die hauptsächlichen die Supraleitung charakterisierenden Erscheinungen durch die aufgestellten Gesetzmäßigkeiten gedeutet werden.

Nun erhalten diese Gesetzmäßigkeiten weitere Entwicklung und ganz präzise Fassung, die es ermöglicht, deren genauen Gültigkeitsbereich, wie er sich aus der Natur der Sache ergibt, und dadurch ihre Bedeutung als Kriterium des Supraleitvermögens der Elemente genau festzustellen.

Um in den folgenden Ausführungen möglichst volle Klarheit zu erzielen und eventuellen Mißverständnissen, wie sie z. B. anläßlich des Verhaltens des Galliums zu entstehen scheinen[2]) — worüber weiter unten ausführlich berichtet wird —, vorzubeugen, erscheint es als geboten, vorerst den Begriff des „Supraleiters" selbst, wie er aus unserer Grundvorstellung der Erscheinung hervorgeht, einer genaueren Analyse zu unterziehen, um dessen Beziehung zu den als „Nicht-Supraleiter" bezeichneten Elementen zu klären und auch dabei Zusammenhänge zwischen den Parametern der Elemente festzustellen, die in den folgenden Darlegungen Verwendung finden, namentlich bei der genauen Untersuchung: inwiefern die bereits erwähnte, in I als experimenteller Befund aufgestellte Bedingung des Supraleitvermögens eines Elementes, nämlich das Verbleiben seines atomaren Spannungskoeffizienten α/β (α = thermischer Ausdehnungskoeffizient, β = atomare Kompressibilität[3]) in bestimmten engen Grenzen, der Natur der Sache nach, allgemeine Gültigkeit zu beanspruchen hat.

---

[1]) Vgl. II, S. 644, Tabelle 1. — [2]) Vgl. E. Clusius, ZS. f. Elektrochem. **38**, 312, 1932; W. Meissner, Ergebn. d. exakt. Wiss. II, 1932. — [3]) Unter atomarem Kompressibilitätskoeffizienten wird die Größe $\beta = \varkappa/v^{2/3}$ verstanden $\left(\varkappa = \frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}p},\ v = \text{Atomvolumen}\right)$, welche die Kompressibilität eines Elements, bezogen nicht auf 1 cm², sondern stets auf Flächen *gleicher Atomzahl*, ausdrückt. Näheres siehe I, S. 407.

In diesem Zusammenhange sei schon hier aus den weiteren Ausführungen vorwegnehmend bemerkt, daß der Umstand, daß das Element Gallium, welches sich bei $1{,}1^0$ abs. als Supraleiter erwiesen hat[1]), einen Wert des Spannungskoeffizienten zeigt (vgl. Tabelle 1, S. 397), der ganz außerhalb jener engen Grenzen liegt, durchaus nicht, wie weiter ganz ausführlich nachgewiesen wird, den Überlegungen widerspricht, durch die jener in I festgestellte experimentelle Befund gedeutet wird und daß die von mancher Seite, wie oben vermerkt, behauptete „Unrichtigkeit" unserer Ausführungen unseres Erachtens auf dem Nichtbeachten eines Umstandes beruht, der weiter unten ganz ausführlich besprochen wird.

1. Über die annähernd unbeeinflußten Strecken und deren Beziehung zu anderen Parametern.

Um zu zeigen, wie der Begriff eines Supraleiters unserer Grundvorstellung vom Wesen der Erscheinung genau aufgefaßt werden soll, sei hier kurz darauf hingewiesen, daß laut den Ausführungen in II, S. 640ff. die Erscheinung der Supraleitung ihr Entstehen dem Vorhandensein von von Kraftfeldern der Nachbaratome annähernd unbeeinflußten, zwischenatomaren Strecken verdankt, die etwa äquidistant zu den Atomzentren verlaufen müßten und bei hinreichend tiefen Temperaturen, d. h. entsprechend geringen Größen der Schwingungsamplituden der Atome, bei günstigen Bedingungen genügende Weiten erreichen, damit ein unter dem Einflusse einer von außen angelegten Spannung entlang dieser Strecken in Bewegung begriffenes Elektron ununterbrochen dieselben passieren kann, ohne daß dabei auch bei der maximalen, der betreffenden Temperatur entsprechenden gegenseitigen Annäherung der Nachbaratome die von ihnen ausgehenden Kräfte imstande wären, die Bewegungsrichtung des Elektrons so weit abzulenken, daß es die annähernd unbeeinflußte Strecke verlassen müßte, um in die Wirkungssphäre eines Einzelatoms hineinzufallen und dadurch Wärme zu erzeugen. Die Möglichkeit aber des ungestörten Passierens der Elektronen entlang dieser Strecken ist unserer Grundvorstellung nach die Bedingung der Supraleitung.

Nun müssen wir uns für das weitere die Ausbildungsweise sowie die Größenverhältnisse dieser genügend großen Weiten der annähernd unbeeinflußten Strecken genauer betrachten.

Erstens muß hervorgehoben werden, daß diese Weiten wohl nicht durch die Tiefe der Temperatur allein gegeben sein können, vielmehr unterliegen

---

[1]) W. J. de Haas, Comm. Nr. 199d, Leiden 1929.

sie — auch bei gleichen Temperaturen — sowohl der Wirkung der von den Atomen ausgehenden, von Element zu Element verschiedenen Kräfte, wie auch dem Einfluß der Größenverhältnisse der übrigen Parameter des betreffenden Elementes. Dabei können diese verschiedenen Einwirkungen auch in entgegengesetzter Richtung tätig sein. So erstreckt sich die Wirkung der zwischen den Atomen bestehenden Kraft mit deren Wachsen von Element zu Element auf immer größere Entfernungen, während die dabei natürlicherweise stattfindende Verminderung der Schwingungsamplituden in entgegengesetztem Sinne wirkt, indem sie die Entfernung der in Bewegung begriffenen Elektronen vom nächstliegenden einwirkenden Atom vergrößert.

Damit wir das Endresultat, d. h. die sich ergebende Größe der annähernd unbeeinflußten Strecke finden könnten, müßten uns die allgemeinen gesetzlichen Beziehungen bekannt sein, die stattfinden: einerseits zwischen den Größen der von den Atomen ausgehenden Kräfte, die wir der Hauptsache nach als durch die Größen der betreffenden Direktionskräfte „D" bestimmt annehmen können, und den Weiten der Schwingungsamplituden, andererseits zwischen diesen letzteren und den ihnen entsprechenden annähernd unbeeinflußten Strecken, wovon auch weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Vorläufig sei nur über diese gesetzlichen Beziehungen bemerkt, daß sie sich im großen und ganzen durch eine klar ausgesprochene allgemeine Änderungsrichtung feststellen lassen, die sich beim Übergang von Element zu Element in den Größen der Parameter der Elemente zeigt, nämlich fallen die Parameter α, $\varkappa$, v und β [1]) mit allmählich steigender Größe der Direktionskraft von Element zu Element in entsprechender Weise annähernd gleichmäßig (Tabelle 1, S. 397). Diese Parameter sowie die D-Kraft selbst stehen aber bekanntlich im innigsten funktionellen Zusammenhange sowohl mit den maximalen Schwingungsamplituden (die wir mit a_m bezeichnen), wie auch mit den annähernd unbeeinflußten Strecken, wie weiter unten noch genauer ausgeführt wird.

Jedoch mag schon hier bemerkt werden, daß von der Regelmäßigkeit des Fallens jener Parameter mit steigender D-Kraft, was wohl als allgemeines experimentell gegebenes Gesetz nicht zu verkennen ist, mehr oder weniger geringe Abweichungen zu verzeichnen sind, die wohl durch die Eigentümlichkeiten der Gleichgewichtsbedingungen des Atomenaufbaues des Elementes in jedem Einzelfalle in die einfachen allgemeinen Beziehungen hineingebracht werden, so daß schließlich die sich im betrachteten Temperaturgebiet er-

[1]) Über das Prinzip der Wahl der Temperatur, bei der die Parameter genommen werden, vgl. I, S. 405—406.

gebenden Größen der annähernd unbeeinflußten Strecken, wenn auch im allgemeinen von der Größe der D-Kraft geregelt, von Fall zu Fall von diesen Eigentümlichkeiten, je nach deren Natur, nach der einen oder anderen Seite Modifikationen erleiden.

Zweitens muß betreffs der Natur der annähernd unbeeinflußten Strecken bemerkt werden, daß diejenige Strecke, die wir bis jetzt behandelt haben, genau betrachtet, nur als die mittlere annähernd unbeeinflußte Strecke angesehen werden darf, und daß für jedes Element, auch bei unveränderter Temperatur, die Größe der als annähernd unbeeinflußt zu betrachtenden Strecke im Verlauf einer Schwingung seiner Atome gleichfalls Schwingungen ausführt und dabei bei der größten Annäherung seiner Nachbaratome, wenn die Direktionskraft zu ihrem für die betrachtete Temperatur größten momentanen Werte angewachsen ist, ihren geringsten Betrag erhält. Nun ist wohl leicht einzusehen, daß gerade dieser Betrag für unsere Überlegungen von maßgebender Bedeutung ist, denn *eben diese minimale* annähernd unbeeinflußte Strecke muß hinreichend groß sein, damit die supraleitenden Elektronen ununterbrochen ungehindert zwischen den Wirkungssphären der schwingenden Nachbaratome passieren könnten. Wir werden somit im folgenden zwischen einer mittleren und einer minimalen annähernd unbeeinflußten zwischenatomaren Strecke zu unterscheiden haben, welche wir mit $\bar{e}$ und $e_{\min}$ bezeichnen. Unsere nächste Aufgabe wäre daher, zu untersuchen, wie sich diese $e_{\min}$ sowohl mit fallender Temperatur bei einem gegebenen Element, wie auch beim Übergang von Element zu Element in Abhängigkeit von den Änderungen der übrigen Parameter, vor allem der von den Atomen ausgehenden Kraft, selbst ändern werden.

Es ist wohl ohne weiteres klar, daß auch für das Aufsuchen der bestehenden Größenverhältnisse dieser minimalen annähernd unbeeinflußten Strecken zu den übrigen Parametern des Elementes gleichfalls jene allgemeinen gesetzlichen Beziehungen zwischen der durch die D-Kraft annähernd bestimmten zwischenatomaren Feldkraft einerseits und den Größen a_m und $\bar{e}$ andererseits maßgebend sind, von welchen wir soeben gesprochen haben.

Auch sind für die Größe von $e_{\min}$ selbstverständlich die oben besprochenen Eigentümlichkeiten der Einzelfälle von gleicher Bedeutung und haben auf das Endresultat, wie später gezeigt wird, merklichen Einfluß, jedoch bleibt als grundlegender Faktor für die sich ergebenden Größen von $\bar{e}$ und $e_{\min}$ die allgemeine Beziehung, die wohl bestehen muß zwischen der Größe der Feldkraft und den entsprechenden Größen der annähernd unbeeinflußten Strecken um die es sich hier handelt.

Um für diese Beziehung bei den weiteren Ausführungen einen möglichst einfachen und im großen und ganzen allgemein verwendbaren Näherungsausdruck benutzen zu können, wollen wir den ungefähren Verlauf der einwirkenden Feldkraft in dem für uns wichtigen annähernd unbeeinflußten Gebiet der zwischenatomaren Strecke in allgemeinen Zügen zu ermitteln versuchen.

Wir können wohl betreffs des allgemeinen Verlaufs dieser zwischenatomaren Feldkraft annehmen, daß die entsprechende Kraftkurve jedenfalls symmetrisch zwischen den Nachbaratomen verlaufen und in ihrer Mitte, also im Gebiet der annähernd unbeeinflußten Strecken, je nach der Größe der die einwirkende Kraft bestimmenden Direktionskraft einen stumpferen oder schärferen Scheitel aufweisen wird, der die Symmetrieachse — die als y-Achse angenommen sein mag — berühren und von da nach beiden Seiten flacher oder steiler aufsteigen wird. Was aber den Verlauf der Kurve speziell in dem uns interessierenden winzigen Mittelgebiet betrifft, so wollen wir, abgesehen von dem allgemeinen wirklichen Verlauf der Kurve in den übrigen Teilen der ganzen zwischenatomaren Strecke, der sich in jedem Einzelfalle sowohl nach der Größe der wirkenden D-Kraft, wie auch aller Eigentümlichkeiten des betreffenden Falles richten wird und uns hier weniger angeht, den einfachsten Fall voraussetzen — was auch wohl eben deswegen am ehesten allgemein annähernd gültig sein wird —, nämlich, daß auf dieser geringen Mittelstrecke der Verlauf der Kurve sich keinesfalls merklich vom parabolischen unterscheiden wird, so daß wir allgemein annehmen dürfen, daß zwischen der Weite der annähernd unbeeinflußten Strecke $\bar{e}$, der doppelten Ordinate der gedachten Parabel, und der entsprechenden Abszisse, die wir mit ω bezeichnen, die allgemeine Beziehung besteht

$$e^2 = K\omega,$$

wo K somit den vierfachen Parameter der gedachten Parabel vorstellt und die Abszisse ω offenbar demjenigen als konstant anzunehmenden winzigen Betrag der Feldkraft an den Enden der annähernd unbeeinflußten Strecke gleich ist, bis zu welchem die Feldkraft fallen muß, um gerade nicht mehr imstande zu sein, die in Bewegung begriffenen supraleitenden Elektronen dieser Strecke zu entziehen.

Was nun die Größe dieses Parameters betrifft, so kann sie im allgemeinen durch folgende Überlegung annähernd geschätzt werden. Wir haben schon bemerkt, daß, je größer die wirkenden Kräfte sind, desto steiler die Äste der Parabel entlang der x-Achse ansteigen, in der Voraussetzung, daß die Atomabstände der in Betracht kommenden Elemente verhältnismäßig wenig voneinander verschieden sind. In der gleichen Voraussetzung dürfen wir

auch annehmen, daß bei gleichen Ordinaten zweier Parabeln die entsprechenden Abszissen sich ungefähr proportional den einwirkenden Kräften ändern werden, folglich können wir in erster Annäherung die Parameter der Parabel umgekehrt proportional den einwirkenden Kräften setzen. Andererseits dürfen wir wohl annehmen, daß, wenn wir zwei Elemente mit ungefähr gleichen Direktionskräften hätten, deren Atomabstände aber als verschieden anzunehmen wären, die Parameter der entsprechenden Parabel sich wohl jedenfalls in gleichem Sinne mit den Atomabständen ändern würden; wir wollen daher der Einfachheit halber annäherungsweise die Parameter unserer Parabel noch direkt proportional den Atomabständen setzen, und erhalten dann:

$$K = \text{Const.} \frac{d}{D}.$$

Aus dem Ausdruck für K erhalten wir nun:

$$e^3 = \text{Const.} \frac{d}{D} \omega$$

oder

$$\frac{e}{d} = \text{Const.} \sqrt{\frac{\omega}{Dd}} = \frac{\text{Const.}}{\sqrt{D \cdot d}}. \tag{1}$$

Was die Größe $D \cdot d$ betrifft, so stellt sie offenbar eine derjenigen äquivalente Kraft vor, die entstehen wird, wenn das Atom von seiner Gleichgewichtslage nicht um die willkürliche, für alle Atome ungeachtet ihres Atomabstandes gleich große Strecke von 1 cm, sondern um die Länge seines Atomabstandes entfernt wird. Da diese Kraft wohl genauer die zwischen den Atomen bestehende quasi elastische Kraft mißt als es die D-Kraft tut, bei der die Entfernung der Atome voneinander unberücksichtigt bleibt, wollen wir sie als die atomare Direktionskraft betrachten und mit $\Delta = D \cdot d$ bezeichnen.

Der gefundene Ausdruck (1) besagt nun:

Das Verhältnis der annähernd unbeeinflußten zwischenatomaren Strecke zum Atomabstand ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der atomaren Direktionskraft Δ, die $= D \cdot d$ ist.

Für die weiteren Betrachtungen ist es von Wichtigkeit, noch eine zweite Beziehung der Strecke e — und zwar zu der atomaren Kompressibilität β — aufzustellen.

Bekanntlich besteht eine auf verschiedenen Wegen abzuleitende[1]) für einatomige Elemente annähernd allgemein gültige Beziehung zwischen

[1]) Vgl. II, S. 649; Ableitung von A. Einstein in Ann. d. Phys. **34**, 172, 1911; auch von K. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme. S. 240. Braunschweig 1925.

der Direktionskraft D, dem Atomabstand d und der Kompressibilität $\varkappa$ bzw. β, die wir, indem wir statt der metrischen Größen D und $\varkappa$ die entsprechenden atomaren Größen Δ und β einsetzen, in der Form

$$\Delta \cdot \beta = \text{Const.} \tag{2}$$

schreiben können, wo Const. eine dimensionale Konstante bedeutet.

Hieraus und aus (1) erhalten wir

$$\frac{\bar{e}}{d} = \text{Const.} \sqrt{\beta}. \tag{3}$$

Das Verhältnis der mittleren annähernd unbeeinflußten Strecke $\bar{e}$ zum Atomabstand ist der Quadratwurzel aus der atomaren Kompressibilität proportional.

Von diesen angenäherten Beziehungen wollen wir im folgenden Gebrauch machen; nur bemerken wir dabei ausdrücklich, daß ebenso wie die Beziehung (2) bekanntlich nur als eine nur im allgemeinen für einatomige Elemente zutreffende[1]) zu nehmen ist und die Konstante Const. in Einzelfällen Schwankungen unterworfen ist, die durch individuelle Eigentümlichkeiten des Falles bestimmt sind, so daß diese Konstanz des Produktes $\Delta \cdot \beta$ strenggenommen nur in der vollen Abwesenheit einer Änderungsrichtung desselben besteht, nämlich beim Übergang von Element zu Element in einer Reihe, in der sowohl die Δ bzw. die D und d, wie auch die β bzw. $\varkappa$ und v voll ausgesprochene Änderungsrichtungen klar aufweisen (vgl. Tabelle 1, S. 397) — ebenso sind auch die aufgestellten Beziehungen (1) und (3) solchen beiderseitigen Schwankungen um einen Mittelwert ausgesetzt und wir machen darauf aus dem Grunde speziell aufmerksam, da eben die Existenz dieser Schwankungen für die folgenden Ausführungen von maßgebender Bedeutung ist.

Nun wollen wir unserem nächsten Ziele, nämlich dem Auffinden der Bedingungen näher treten, unter welchen die sowohl mit der Temperatur wie auch mit der Größe der D-Kraft veränderliche Größe $e_{\min}$ bei einem Element so weit angewachsen ist, daß sich der Supraleitzustand einstellt.

Es ist leicht einzusehen, daß derjenige Wert von $e_{\min}$, bei welchem Supraleitung tatsächlich eingetreten ist, der also hinreichend für das ungehinderte Passieren von supraleitenden Elektronen wäre, an deren Enden somit die zwischenatomare Kraft den festen, winzigen, oben mit ω bezeichneten Wert gerade noch nicht übertrifft, jedenfalls nur von der Natur des Elektrons, von seinen Abmessungen und sonstigen Konstanten abhängen kann.

[1]) Siehe Fußnote auf voriger Seite.

Wir hätten somit in dieser Größe eine dritte annähernd unbeeinflußte Strecke zu unterscheiden, die in Gegensatz zu den früheren, den $\bar{e}$ und e_{min}, bei allen möglichen Änderungen der Parameter unverändert bleibt und die obige höchst wichtige Eigenschaft hat. Wir bezeichnen sie mit ε. Damit also für irgendein Element bei einer gegebenen Temperatur Supraleitung eintreten soll, müßte eben das sich bei dieser Temperatur ergebende e_{min} größer oder wenigstens gleich der Konstante ε werden, die Bedingung

$$e_{min} \gtrless \varepsilon$$

wäre somit als die einzige Bedingung des supraleitenden Zustandes zu bezeichnen, und es würde sich nunmehr nur darum handeln, die Bedingungen ausfindig zu machen, bei welchen eben das e_{min} größer als ε wird, was auch den Gegenstand weiterer Ausführungen bildet.

Es ist wohl klar, daß, solange die Temperatur hoch genug ist, die Schwingungsamplituden der Atome so groß sind, daß das sich dabei ergebende e_{min} leicht kleiner als die Konstante ε sein wird und der Supraleitzustand sich nicht einstellen kann. Mit fallender Temperatur nehmen aber die Schwingungen der Atome ab; entsprechenden Änderungen unterliegen wohl auch die übrigen Parameter und es fragt sich, in welcher Richtung nun bei all diesen Änderungen diejenige von e_{min} vor sich geht.

Erstens ist hervorzuheben, daß die Abnahmen der Atomabstände im allgemeinen viel geringer sind (vgl. Tabelle 1, S. 397) als die Änderungen irgendwelcher anderen Parameter und daher weniger auf das Resultat einwirken, während aber die entsprechenden Änderungen der Direktionskräfte von der mittleren, D, bis zu der maximalen, D_{max}, die dem e_{min} entspricht, wegen des raschen Wachsens der D-Kraft mit abnehmendem Atomabstand nicht zu vernachlässigen sind. Ferner dürfen wir auf Grund von Messungen der Kompressibilität $\varkappa$ verschiedener Metalle bis zu den tiefsten Temperaturen[1]) annehmen, daß mit fallender Temperatur die Änderungen der $\varkappa$ und somit auch der β quasi asymptotisch gegen 0^0 abs. verschwinden, indem ihre Werte einem bestimmten, je mit dem Element verschiedenen endlichen Betrage zustreben; dagegen wird aber der Gang der Änderung der Schwingungsamplituden wohl mit abnehmender Temperatur ganz anders ausfallen. Wie aus den entsprechenden Kurven einerseits des Verlaufs des $\varkappa$ mit der Temperatur[2]), andererseits derjenigen der den a_m innig verwandten Parameter, nämlich der spezifischen Wärme C_p und des Ausdehnungskoeffizienten α, die als bekannt vorausgesetzt sind, zu ersehen ist, kehrt die $\varkappa - t$-Kurve mit

[1]) Vgl. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 1266, 1910. — [2]) E. Grüneisen, l. c.

fallender Temperatur ihre konkave Seite der Temperaturachse zu, während die C_p—t- und a—t-Kurven ihre konkaven Seiten der C_p- bzw. der α-Achse zuwenden. Die Änderung dieser letzteren Parameter und folglich auch der Schwingungsamplitude a_m wird daher mit fallender Temperatur als viel rascher veränderlich anzunehmen sein als es für die entsprechenden $\bar{e}$ der Fall sein kann. In der Voraussetzung, daß der oben angegebene Gang der Änderung der $\varkappa$ ein allgemein gültiger ist, was auf keine Schwierigkeiten stößt, dürfen wir wohl annehmen, daß im Gebiet sehr tiefer Temperaturen die Abnahme von a_m bedeutend rascher mit fallender Temperatur vor sich gehen muß als diejenige von $\varkappa$ und folglich auch laut (3) als diejenige von $\bar{e}$ [1]).

Jetzt wollen wir nachsehen, was dabei mit den den $\bar{e}$ entsprechenden $e_{\min}$ geschehen muß. Je tiefer die Temperatur fällt, desto geringer ist wegen der stetigen Abnahme der a_m der Unterschied zwischen $\bar{e}$ und dem entsprechenden $e_{\min}$. Das $e_{\min}$ nähert sich nämlich mit fallender Temperatur dem entsprechenden $\bar{e}$ unbeschränkt, um bei 0^0 abs. mit ihm zusammenzufallen. Da das $\bar{e}$ aber mit zunehmendem Temperaturabfall immer weniger abnimmt, um bei hinreichender Annäherung an 0^0 abs. so gut wie konstant zu bleiben, die a_m aber und folglich auch die Differenzen $(\bar{e} - e_{\min})$ unbeschränkt geringer werden, so kommen wir zu dem Schluß, daß mit fallender Temperatur das $e_{\min}$ eines Elementes ununterbrochen wachsen und sich unbeschränkt dem entsprechenden $\bar{e}$ nähern muß, entsprechend der unbeschränkten Abnahme der maximalen Schwingungsamplitude a_m. Daher läßt sich die Frage, ob mit fallender Temperatur das $e_{\min}$ eines jeden Elementes so weit anwachsen wird, daß es schließlich den Wert ε erreicht, auf die Frage zurückführen: ob es Elemente mit so winzig kleinen Kompressibilitäten gibt, daß ihr $\bar{e}$ mit fallender Temperatur geringer werden kann, als die Konstante ε. Allenfalls ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme von unserem Standpunkte aus äußerst gering.

Denn wir können aus der allgemeinen Betrachtung des Ganges der Kompressibilität der Elemente, der ohne Zweifel ausgesprochenen periodischen Charakter besitzt, schließen, daß die Kompressibilitäten des Niobs und des Molybdäns, von welchem wir wohl annehmen dürfen, daß es sich gleichfalls bei etwas tieferer Temperatur als Supraleiter erweisen muß, jedenfalls zu den geringsten aller Elemente des periodischen Systems gehören. Kaum werden außer Iridium noch Elemente mit geringerer Kompressibilität zu finden sein. Das beweist aber unserer Auffassung nach, daß diese Elemente mit den geringsten Kompressibilitäten doch genügend große $\bar{e}$ haben, damit

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen in II, S. 650.

bei hinreichend tiefen Temperaturen die diesem $\bar{e}$ entsprechenden e_{min} größer als die Konstante ε werden. Folglich dürfen wir wohl annehmen, daß alle Elemente des periodischen Systems, deren Kompressibilitäten nicht geringer sind als diejenigen von Niob und Molybdän, was wohl bei den allermeisten Elementen zutreffen wird, gleichfalls hinreichend große $\bar{e}$ haben werden, um bei entsprechend tiefen Temperaturen diese unserer Auffassung nach hinreichende Bedingung des Überganges in den Suprazustand zu erlangen. Somit wäre der entwickelten Anschauung nach der Suprazustand keine spezielle Eigenschaft, die nur ein bestimmter Teil der Glieder des periodischen Systems hat, vielmehr stellt das Supraleitvermögen obiger Auffassung nach *eine allgemeine Eigenschaft sämtlicher Elemente dar, einen Zustand in dem jedes Element bei hinreichend tiefer Temperatur notwendig übergehen müßte*[1]).

Soviel über den Begriff des Supraleitzustandes und die Allgemeinheit seiner Entstehung, wie es aus unserer Auffassung der Erscheinung gefolgert werden kann.

Wir wenden uns nun zum oben bereits erwähnten in I experimentell festgestellten Kriterium des Supraleitvermögens, welches einen bestimmten Wert des atomaren Spannungskoeffizienten α/β fordert, um zu zeigen, wie sich der Gültigkeitsbereich dieses Kriteriums, dessen Feststellung für das weitere von Wichtigkeit ist, durch einfache Überlegungen aus der Natur der Sache ergibt.

2. *Über die Allgemeingültigkeitsbedingungen von Eigenschaften der Elemente und das Verhalten des Galliums.*

Aus der folgenden Zusammenstellung der Elemente, geordnet entsprechend unserer Grundvorstellung — nach wie vor — nach wachsenden Direktionskräften, in die auch die in Charlottenburg und Leiden in den letzten Jahren entdeckten Supraleiter nebst den für uns in Betracht kommenden Parametern, soweit sie bekannt sind, aufgenommen sind und in der auch manche Korrekturen[2]) Platz gefunden haben, sowie manche Neumessungen vom Parametern benutzt sind, ist zu ersehen, daß auch die neu entdeckten Supraleiter, soweit Messungen über ihre α- und $\varkappa$-Werte veröffentlicht sind, dem oben von uns angeführten Kriterium, ebenso wie die Onnesschen Elemente und Tantal, folgeleisten, und daß nur ein Element, nämlich Gallium, sich anders zu verhalten scheint, wofür wir nun im Zusammenhang mit allgemeinen auch diesen Fall einschließenden Betrachtungen die im folgenden enthaltene Erklärung geben können.

---

[1]) Vgl. übrigens bezüglich der Elemente mit sehr geringen Atommaßen und D-Kräften S. 408. — [2]) Vgl. II, Tabelle 1.

Tabelle 1.

	$M \cdot N_L$ g	$M v^2 \cdot N_L \cdot 10^{-24}$ g sec^{-2}	$\alpha \cdot 10^6$ $\frac{1}{v}\frac{dv}{dt}$	$\varkappa \cdot 10^{12}$ $\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ dyn^{-1} cm^{12}	$v^{1/3}$	$\beta = \frac{\varkappa}{v^{2/3}} \cdot 10^{12}$ dyn^{-1}	$\frac{\alpha}{\beta} \cdot 10^{-6}$ dyn	
Cs . . .	132,8	90	290	65	4,15	3,79	77	
Rb . . .	85,5	110	270	50	3,83	3,43	79	
K . . .	39,1	150	250	36	3,44	2,80	90	
Na . . .	23,0	240	216	16	2,86	1,95	111	
Li . . .	6,94	440	180	8,7	2,34	1,58	114	
Ga . . .	69,7	550	55	2,1	2,28	0,39	**140**	
Bi . . .	209,0	560	45	2,97	2,78	0,38	118	
In . . .	114,8	650	114	2,8	2,5	0,45	**250**	Gruppe der Onnesschen Supraleiter
Pb . . .	207,2	680	86	2,4	2,63	0,35	**248**	
Hg . . .	200,6	720	87	2,1	2,4	0,36	**242**	
Tl . . .	204,4	800	96	2,8	2,58	0,42	**230**	
La . . .	138,9	(850)	—	3,5	2,83	0,44	—	
Sn . . .	118,7	1000	75	1,9	2,52	0,30	**250**	
Cd . . .	112,4	1000	90	2,0	2,35	0,36	**249**	
Mg . . .	24,3	1100	96	2,8	2,4	0,47	204	
Sb . . .	121,7	1100	35	2,7	2,63	0,39	90	
Zn . . .	65,37	1440	90	1,7	2,1	0,39	**232**	
Al . . .	26,97	1790	84	1,6	2,2	0,34	**245**	
Th . . .	232,1	(1800)	—	1,82	2,72	1,25	—	
Ag . . .	107,9	2200	63	0,9	2,18	0,21	300	
Au . . .	197,2	2400	42	0,58	2,17	0,13	320	
Cu . . .	63,6	2600	54	0,72	1,92	0,20	270	
Mn . . .	54,9	2800	78	0,82	1,95	0,22	360	
Pd . . .	106,7	3000	39	0,53	2,07	0,12	325	
Fe . . .	55,84	3500	34	0,58	1,93	0,16	210	
Co . . .	58,97	3500	37	0,55	1,90	0,15	247	
Ni . . .	58,6	3500	38	0,50	1,87	0,15	255	
Pt . . .	195,2	4000	27	0,36	2,10	0,08	330	
Cr . . .	52,0	4200	30	0,52	1,95	0,14	*214*	Gruppe der Meissnerschen Supraleiter
V . . .	51,06	—	—	0,61	2,09	0,14	—	
Ti . . .	48,1	4800	—	—	2,20	—	—	
Nb . . .	93,5	(5000)	—	—	1,94	—	—	
Ta . . .	181,5	(5100)	21	0,48	2,22	0,096	**218**	
Mo . . .	96,0	5300	175	0,35	2,22	0,072	*242*	
Ir . . .	193,1	(5600)	20	0,27	2,04	0,066	306	
W . . .	184,0	6600	13,5	0,3	2,12	0,068	198	

Laut unserer Grundvorstellung vom Wesen des Supraleitvermögens wird die Supraleitung stets von einem bestimmten Charakter der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte begleitet, welchen wir im großen und ganzen auf den Charakter der Direktionskraft zurückführen und welcher sich, wie bereits in II, S. 643 hervorgehoben, nicht sprungweise, sondern nur allmählich von Element zu Element unserer Reihe (Tabelle 1) ändert, so daß er immer für eine mehr oder weniger ausgedehnte Reihe von Elementen ungefähr der gleiche bleiben kann. Nun wird der verschiedene Charakter der Direktionskräfte als aus der verschiedenen Art und Weise des Atomauf-

baues eines Elementes aus seinen Atomen hervorgehend gedacht, und sich nicht nur durch die Größe der Direktionskraft sowie aller übrigen mit ihr zusammenhängenden Parameter erkennen lassen, sondern es werden hierfür noch die *Größenverhältnisse* der einzelnen Parameter eines Elementes untereinander, die von Fall zu Fall ganz verschieden ausfallen können, von maßgebender Bedeutung sein. Dabei werden auch diese den Charakter der D-Kraft speziell bestimmenden Größenverhältnisse gegebener Parameter zueinander als gleichfalls aus den Eigentümlichkeiten des Atomaufbaues des betreffenden Elementes aus seinen Atomen herrührend zu denken sein.

Nun können wir aus dem obigen folgern, daß, falls beim Übergang von Element zu Element sich in gesetzmäßiger Weise einstellende Änderungen eines bestimmten Parameters stets bei anderen bestimmten Parametern der betreffenden Elemente gleichfalls in gesetzmäßiger Weise vor sich gehende Änderungen hervorrufen, so dürfen wir wohl auf die innere Analogie im Atomaufbau all solcher Elemente schließen und wir bezeichnen solche Elemente als normal, oder richtiger *annähernd* normal gebaut, da ja das Verhalten eines jeden Elementes mehr oder weniger geringe Eigentümlichkeiten und Abweichungen vom Verhalten der übrigen aufweist. Und tatsächlich finden sich bei den allermeisten Elementen des periodischen Systems die oben geschilderten einander gesetzmäßig entsprechenden Verschiedenheiten der Parameter beim Übergang von Element zu Element. So erkennen wir auch in unserer Elementenreihe (Tabelle 1) derartige allgemeine Gesetzmäßigkeiten, sowie geringe individuelle Abweichungen hiervon in den Größenverhältnissen der Parameter der Elemente zueinander, wir sehen nämlich, daß den von Element zu Element steigenden Werten der Direktionskräfte ein annähernd gleichmäßiges Fallen der Parameter α, β und v zur Seite steht, so daß zwischen den D-Werten einerseits und z. B. den α- oder β-Werten andererseits ein annäherndes Reziprozitätsgesetz besteht, welches, wenn auch geringen beiderseitigen Schwankungen unterworfen, doch im großen und ganzen klar in Erscheinung tritt, so daß wir aus den Größen dieser Parameter ungefähr auf diejenigen der D-Kräfte, jedenfalls auf deren Stellung in der Reihe — sowie auch umgekehrt — schließen können.

Nun sind wir aber von solchen annähernd normal gebauten Elementen wohl berechtigt, falls bei einigen von ihnen ein gegebenes spezielles Größenverhältnis bestimmter Parameter zueinander von einer neuen Eigenschaft des Elementes begleitet wird, auf Grund von Überlegungen über die Beziehungen der Parameter zueinander, die uns zeigen werden, daß dieser Zusammenhang für eine bestimmte Elementarreihe als kausaler zu betrachten wäre; zu behaupten, daß wohl auch sämtliche Elemente, die

wir keinen Grund haben anders als annähernd normal gebaut anzunehmen, den obigen Zusammenhang gleichfalls aufweisen müssen.

Wenn wir nun, um auf unseren Fall zu kommen, behaupten werden, daß die Eigenschaft der Supraleitung mit einem ungefähr stets gleichen Wert der atomaren Spannungskoeffizienten in einer Elementenreihe notwendig zusammenhängt, und wenn wir diesen Zusammenhang in soeben geschilderter Weise ableiten können, so müßte auch, wenn unsere Ableitungen richtig sind, bei allen Elementen, die wir keinen Grund haben, von den eben erwähnten annähernd normal gebauten Elementen auszuschließen, dieser Zusammenhang zutreffen.

Sollten aber im periodischen System Elemente aufzufinden sein, von deren Atomaufbau wir festgestellterweise behaupten könnten, daß er ein anderer sein muß als bei annähernd normal gebauten Elementen, so hätten wir wohl dem obigen nach auch keinen Grund mehr, zu behaupten, daß die Größe irgendeines Parameters eines solchen Elementes, z. B. die Größe seines Spannungskoeffizienten in demselben festen Zusammenhang mit seinem Supraleitvermögen stehen müßte, wie es für alle anderen untereinander annähernd normalen Elemente der Fall ist.

Bekanntlich existieren auch im periodischen System solche Elemente, die wir stets als anomale ansprachen, vor allem die sozusagen längst bewährten anormalen Bi und Sb, deren Atomaufbau zweifelsohne ein anderer ist als der der normalen Elemente, und von denen wir daher auch keinen Grund haben, gestützt auf das Verhalten der normalen Elemente, vorauszusagen, wie sich irgendwelche ihrer Eigenschaften, z. B. ihr Supraleitvermögen, bezüglich der Größe ihres Spannungskoeffizienten verhalten wird, weil uns eben ihr anormaler Atomaufbau auch wohl veranlaßt, im allgemeinen eine andere Beziehung zwischen ihren α/β-Werten und dem Vorhandensein des Supraleitvermögens anzunehmen. Auch ist aus dem gleichen Grunde leicht erklärlich, wie es unsere Tabelle zeigt, daß während für alle übrigen Elemente der ununterbrochene Abfall der α-Werte mit steigenden Werten der D-Kraft ein stets mehr oder weniger allmählicher ist, dieser Abfall bei Bi und Sb *abnorm* groß ist. Das α des Bi beträgt nur 45 CGS, während es nach Analogie mit den übrigen normalen Elementen, seinem Platze in der Tabelle nach, etwa einen Wert von 100 CGS haben müßte; das α des Sb beträgt nur 35 statt ungefähr 80 CGS. Diese Werte fallen aus der Reihe annähernd allmählich fallender Werte der übrigen Elemente ganz deutlich heraus, was wohl, nebenbei bemerkt, als eine weitere Abnormität dieser anormalen Elemente zu verzeichnen ist.

In der gleichen Lage befindet sich auch das Element Gallium. Auch sein α-Wert ist anormal gering, er beträgt nur 55 CGS, während er der D-Kraft nach ebenfalls etwa 100 CGS betragen sollte, er fällt also gleichfalls deutlich aus der Reihe heraus. Jedoch wäre diese Abnormität des Galliums keinesfalls als genügend zu betrachten, um einen grundverschiedenen Atomaufbau bei Ga annehmen zu dürfen, wie wir es wohl bei Bi und Sb tun, wenn Gallium keine weiteren, schrofferen Abnormitäten hätte. Aber bekanntlich ist erstens die Dichte des Galliums im festen Zustande anomalerweise *geringer* als in flüssigen, ebenso wie es bei Bi der Fall ist. Nach den Messungen von Richards[1]) ist nämlich die Dichte des reinen Ga in festem Zustande 5,904 und im flüssigen 6,095, beides bei der Schmelztemperatur, die 29,75° C beträgt, gemessen.

Zweitens ist auch der elektrische Widerstand des Ga im festen Zustande größer als im flüssigen[2]) und diese Eigenschaft teilt das Ga nur mit den am stärksten anomal gebauten Bi und Sb, kein anderes Element, das in geringerem Maße abweichend ist, hat diese Anomalität.

Diese Befunde stellen schon deutlich Ga in die Reihe der anomalen Elemente, des Bi und des Sb als ebenfalls anomales Element hin, dessen Atomaufbau ein anderer sein muß, als bei den annähernd normalen Elementen.

Aus all diesen Überlegungen folgt wohl, daß zur Voraussetzung der gleichen Abhängigkeit des Supraleitvermögens von bestimmten Werten des atomaren Spannungskoeffizienten, wie sie bei anderen Supraleitern gefunden ist, und welche auf dem Vorhandensein eines annähernd gleichen (normalen) bestimmten Zusammenhanges zwischen den Parametern der betreffenden Elemente beruht, wohl bei einem Element wie Ga, für welches der Zusammenhang zwischen seinen Parametern irgendein anderer sein muß, auch jeder Grund fehlt.

Wie man sieht, ist das Verhalten des Ga weit davon entfernt, die Unrichtigkeit unserer Überlegungen über das Entstehen des Supraleitvermögens zu beweisen, vielmehr kann es als anomal gebautes Element zur Entscheidung dieser Frage keinesfalls herangezogen werden. Nur das Verhalten normal gebauter Elemente kann hierfür maßgebend sein.

3. Über den Grund der Abhängigkeit des Supraleitvermögens eines Elementes von der Größe seines atomaren Spannungskoeffizienten.

Wir wenden uns nun zur direkten Analyse der Erscheinung der Supraleitung, ohne die in I experimentell festgestellte Beziehung zwischen Supra-

[1]) T. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 133, 1919. — [2]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **57**, 41, 1922.

leitvermögen und atomarem Spannungskoeffizienten zu berücksichtigen, ausgehend lediglich von unserer Grundvorstellung vom Entstehen der den Supraleitzustand bestimmenden Bedingungen, die unter Ziffer 1 ausführlich entwickelt worden sind.

Wir haben bereits gefunden, daß die Größe $e_{\min}$ mit fallender Temperatur stets wachsen und sich dem entsprechenden $\bar{e}$ unbeschränkt nähern wird. Wir wollen jetzt untersuchen, in welchem Verhältnis es bei seinen Änderungen zu anderen Parametern, vor allem zur Größe a_m bleibt. Es ist klar, daß diese Größen, a_m und $e_{\min}$, wohl am unmittelbarsten zusammenhängen, da ja die Änderungen von $e_{\min}$ eigentlich nur eben von denjenigen von a_m hervorgerufen werden können, und zwar, indem die Größe von a_m eines Elementes mit fallender Temperatur sinkt, bringt sie dadurch das Wachsen von $e_{\min}$ zustande, wie unter Ziffer 1 gezeigt wurde.

Ist nun bei einer gegebenen Temperatur das a_m eines Elementes E_1 so weit gefallen, daß das ihm entsprechende $e_{\min}$ bereits die Konstante ε erreicht hat, so muß wohl unserer Auffassung der Erscheinung nach in diesem Moment Supraleitung eintreten. Sollte nun das oben erwähnte Reziprozitätsgesetz ein genau mathematisches Gesetz gewesen sein, so müßte man erwarten, daß auch ein zweites Element E_1' mit annähernd der gleichen D-Kraft unbedingt bei ungefähr der gleichen Temperatur ebenfalls Supraleitung aufweisen wird. Jedoch haben wir bereits oben hervorgehoben, daß dieses Gesetz stets in seiner Einfachheit Abweichungen vom regelmäßigen Gange unterworfen ist, die von Eigentümlichkeiten des Atomaufbaues der betreffenden Elemente herrühren, welche sich allmählich entlang der Elementenreihe ihrem Charakter nach ändern, so daß in ihr stets mehr oder weniger ausgedehnte Stellen mit für das Entstehen der Supraleitung günstigen Eigentümlichkeiten von Stellen mit weniger günstigen und ganz ungünstigen Eigentümlichkeiten abwechseln. Während in den ersteren Stellen die Größe von a_m dem lokalen Charakter der D-Kraft nach im gegebenen Temperaturbereich von einem hinreichend großen $e_{\min}$ begleitet wird und wir hier Supraleitung haben, entspricht in den Nachbarstellen dem ungefähr gleichen a_m wegen des sich allmählich ändernden Charakters der wirkenden Kräfte ein geringeres $e_{\min}$, welches die Konstante ε noch nicht erreicht hat, und daher kann in diesem Temperaturbereich für das betreffende Element der Supraleitzustand noch nicht entstehen. Je näher jedoch das Element E_1' dem Elemente E in unserer Reihe steht, desto mehr Aussicht hat es, im gleichen Temperaturbereich gleichfalls Supraleitung zu haben, da es um so leichter unter die gleichen Bedingungen fällt, in welchen sich das

Element E_1 befindet[1]). Darin liegt auch die Erklärung des stets *gruppenweisen Auftretens* der Supraleiter in unserer nach steigenden Direktionskräften geordneten Elementenreihe, wie bereits in II hervorgehoben ist (II, S. 643) und was auch einen Hauptpunkt in der entwickelten Theorie ausmacht.

Nun sind aber für uns von Interesse nicht so sehr die absoluten Beträge von a_m und $e_{\min}$ als diejenigen ihrer Verhältnisse. Wenn wir zwei Elemente, die in unserer Reihe nahe nebeneinander stehen, ins Auge fassen, von welchen das erste E_1 bereits supraleitend ist, während das zweite im gegebenen Temperaturbereich keine Supraleitung aufweist, so ist es wohl nicht schwer, einzusehen, daß das Verhältnis $a_m/e_{\min}$ für den Supraleiter unbedingt stets geringer ausfallen wird als für den „Nichtsupraleiter". Das folgt aus der einfachen Überlegung, daß die a_m wohl in beiden Fällen wegen der geringen Verschiedenheit der Direktionskräfte der nahe beieinander liegenden Elemente nicht viel voneinander verschieden sein können; was aber die Nenner betrifft, so kann das $e_{\min}$ des „Nichtsupraleiters" nur geringer als dasjenige des Supraleiters sein, denn sonst würde der „Nichtsupraleiter" schon eher Supraleitung aufgewiesen haben.

Wenn wir aber das zweite Element mit beträchtlich größerer D-Kraft wählen, so wird wohl — stets im ungefähr gleichen Temperaturgebiet — sein a_m jedenfalls auch beträchtlich geringer ausfallen müssen und dementsprechend auch sein $\bar{e}$. Sollte aber dieses zweite Element Supraleitung aufweisen, so könnte doch sein $e_{\min}$ nicht geringer sein als im Falle E_1, da ja die Supraleitung — nach wie vor — nur dann entstehen kann, wenn das $e_{\min}$ den konstanten Wert ε erreicht hat. Wir sehen also, daß mit zunehmender Direktionskraft der Elemente die *absoluten* Beträge der Verhältnisse $a_m/e_{\min}$ der Supraleiter abnehmen müssen.

Wenn wir aber in diesem Gebiet der größeren D-Kräfte ein Element ins Auge fassen, welches keine Supraleitung aufweist, so könnte das seinen Grund auch darin haben, daß das betreffende a_m — dank der geänderten individuellen Eigentümlichkeiten, ebenso wie es auch im oben betrachteten Falle der geringen D-Kräfte sein kann — größer ausgefallen ist als beim Supraleiter und daher hat das entsprechende $e_{\min}$ der reziproken Beziehung, die ja zwischen a_m und $e_{\min}$ besteht, folgend die Konstante ε noch nicht erreicht. Somit sind auch bei größeren D-Kräften die Verhältnisse $a_m/e_{\min}$ der Supraleiter stets geringer als bei Elementen, die keine Supraleitung aufweisen, ihr absoluter Wert aber müßte mit zunehmenden D-Kräften geringer werden.

[1]) Die Grenzfälle ausgenommen.

Wir kommen somit zum Schluß, daß für alle Elemente des periodischen Systems die Verhältnisse a_m/e_{min} für Supraleiter geringere Beträge zeigen müssen, als für Elemente, die im betrachteten Temperaturbereich keine Supraleitung aufweisen, wobei aber der absolute Betrag dieser Verhältnisse mit steigender D-Kraft abnehmen muß.

Für den vorliegenden Zweck sind aber noch die Verhältnisse von a_m, nicht zu den minimalen, sondern zu den *mittleren* annähernd unbeeinflußten Strecken, $\bar{e}$, von Wichtigkeit. Diese Verhältnisse, $a_m/\bar{e}$, sind wohl bei der gleichen Temperatur innigst mit den vorigen verbunden, da ja die Unterschiede $(\bar{e} - e_{min})$ für jedes Element mit fallender Temperatur unbeschränkt abnehmen, und streben in der Grenze der Null zu, so daß die Unterschiede zwischen den Beträgen $a_m/\bar{e}$ und a_m/e_{min} für jedes Element bei den für uns in Betracht kommenden Temperaturen äußerst gering werden, und zwar sind diese Unterschiede im betrachteten Temperaturgebiet bei stattfindender Supraleitung noch geringer, als im entgegengesetzten Falle, da ja im ersten Falle die e_{min} wohl größer sein müssen als im zweiten.

Wegen dieser engen Verbindung und daher geringen Unterschiedes der $a_m/\bar{e}$- und a_m/e_{min}-Werte dürfen wir, wenn wir nun vorerst im Elementengebiet (Tabelle 1) mit beträchtlichen D-Kräften, also mit sehr geringen a_m- und $\bar{e}$-Werten bleiben, bei den in Betracht kommenden tiefen Temperaturen annehmen, daß auch der fragliche Betrag $a_m/\bar{e}$, ebenso wie der Betrag a_m/e_{min} im Falle der Supraleitung gleichfalls geringer bleibt als in angrenzenden Fällen (Tabelle 1), die im betrachteten Temperaturgebiet keine Supraleitung aufweisen, denn daß das $\bar{e}$ im Falle des Fehlens der Supraleitung geringer sein muß als bei einem Supraleiter von ungefähr gleicher Direktionskraft, folgt schon unmittelbar aus unserer Vorstellung vom Aufbau eines Supraleiters, dessen Kompressibilität etwas größer sein muß als in Fällen von ungefähr gleicher D-Kraft, die keine Supraleitung ausweisen, wie es auch am Beispiel des Tantals und der angrenzenden im gleichen Temperaturgebiet nicht supraleitenden Elemente in II, S. 646, Tabelle 2 ganz klar gezeigt ist.

Beim Übergang nun zu Elementen mit geringeren D-Kräften, wo die a_m und gleichfalls die $\bar{e}$ wachsen, dagegen die e_{min} geringer werden, vergrößern sich wohl allmählich die Unterschiede zwischen a_m/e_{min} und $a_m/\bar{e}$, jedoch vollzieht sich diese Vergrößerung wegen der bei tiefen Temperaturen bestehenden geringen Verschiedenheit in den Größen dieser Parameter verhältnismäßig nur langsam, so daß die für supraleitende und nichtsupraleitende Fälle gefundene Beziehung zwischen den a_m/e_{min}-Werten auch für die $a_m/\bar{e}$-Werte für eine sehr ausgedehnte Elementenreihe mit systematisch abnehmenden Direktionskräften (vgl. Tabelle 1 in der Richtung nach oben von Ta bis etwa In) wohl bestehen bleibt; wir dürfen also annehmen, daß

auch die $a_m/\bar{e}$ für alle diese Supraleiter geringer sein müssen als für im betrachteten Temperaturgebiet nichtsupraleitende Elemente.

Jedoch muß wohl der Unterschied zwischen e_{min} und $\bar{e}$ von Element zu Element mit abnehmender D-Kraft immer größer werden bis er dermaßen angewachsen ist, daß die Beziehung der a_m/e_{min} für Supraleiter und Nichtsupraleiter für die gleiche Beziehung der $a_m/\bar{e}$ nicht mehr maßgebend sein kann, und wir gelangen schließlich in ein Elementgebiet, wo die Verhältnisse von $a_m/\bar{e}$ — wegen der bereits sehr stark angewachsenen Kompressibilitäten β und der von ihnen abhängigen $\bar{e}$ — bereits die Werte angenommen haben, die in Gebieten mit größeren D-Kräften für den Supraleitzustand charakteristisch sind, *weil sie auf die ungefähr gleich großen a_m/e_{min}-Werte zu schließen berechtigen*, während hier wegen der großen Unterschiede zwischen $\bar{e}$ und e_{min} ein solcher Schluß unberechtigt wäre.

Dies Elementgebiet mit so geringen D-Kräften befindet sind jedenfalls im obersten Teil unserer Reihe, unbedingt oberhalb der Onnesschen Supraleitergruppe, wie wir gestützt auf die Erfahrung (Tabelle 1) auf Grund unserer Anschauung behaupten können. Für das ganze übrige Gebiet sämtlicher Elemente des periodischen Systems, deren Direktionskräfte nicht größer zu sein brauchen als die geringste Direktionskraft eines Onnesschen Supraleiters, gilt nun die gefundene Beziehung, daß für jeden Fall von Supraleitung das Verhältnis von $a_m/\bar{e}$ geringer wird als für den Fall, in dem im betrachteten Temperaturgebiet keine Supraleitung festzustellen ist.

Nun wollen wir die absoluten Beträge der $a_m/\bar{e}$ näher betrachten. Wir haben oben gezeigt, daß die absoluten Beträge von a_m/e_{min} mit zunehmender D-Kraft für Supraleiter bei den Sprungtemperaturen von Element zu Element geringer werden müssen, weil die e_{min} dabei ungefähr gleich bleiben, dagegen die a_m von Element zu Element im betrachteten Temperaturgebiet abnehmen. Wir können nun zeigen, daß das für die Beträge von $a_m/\bar{e}$ durchaus nicht der Fall ist und daß diese Verhältnisse für alle Elemente mit großen wie mit geringen D-Kräften nicht viel voneinander abweichen können.

Wie gesagt, haben nämlich die $a_m/\bar{e}$-Verhältnisse für Elemente mit großen D-Kräften für Supraleiter verhältnismäßig geringere Werte als für Elemente, die im betrachteten Temperaturgebiet keine Supraleitung gezeigt haben, bei bestimmten für diese Supraleiter nicht viel voneinander abweichenden Absolutwerten. Wenn wir zu Elementen mit geringeren D-Kräften schreiten, so werden wohl im gleichen Temperaturgebiet die a_m entsprechend größer, aber jetzt bleiben im Gegensatz zu den a_m/e_{min}-Werten die Nenner, die $\bar{e}$, nicht mehr unverändert, sondern müssen, entsprechend den Beziehungen (2), (3) und (4)[1]), gleichfalls größer werden.

[1]) Vgl. S. 406.

Wir kommen somit zum endgültigen Schluß, daß *die Beträge $a_m/\bar{e}$ der Supraleiter bei den Sprungtemperaturen sowohl für geringe wie für große D-Kräfte sämtlich nicht viel voneinander abweichen können, indem sie stets geringer bleiben als für Elemente, die keine Supraleitung aufweisen*, so daß diese für alle Supraleiter nicht viel voneinander abweichenden Werte von $a_m/\bar{e}$, wenn wir sie erhalten könnten, *als Kriterium für das Supraleitvermögen eines Elementes dienen können*, allerdings jedoch, wie wir schon hervorhoben, bis wir in den obersten Teil der Elementreihe (Tabelle 1) gelangen, der aber erst oberhalb der Onnesschen Supraleitergruppe Platz finden kann, wie oben ausführlich auseinandergesetzt ist.

Hier in diesem Gebiet der geringsten D-Kräfte werden wohl stets — ungefähr gleiches Temperaturgebiet vorausgesetzt —, die a_m so beträchtlich groß, daß die entsprechenden $e_{\min}$ sich weit geringer als die Konstante ε ergeben, so daß etwa günstige Eigentümlichkeiten der Einzelfälle, die wohl bei der Onnesschen Gruppe zur Bildung einer vielgliedrigen ununterbrochenen Supraleiterreihe deswegen noch beitragen konnten, weil dort die Direktionskräfte noch nicht so gering und daher die Unterschiede zwischen $\bar{e}$ und $e_{\min}$ nicht so groß waren, hier nicht mehr imstande sind, die so sehr angewachsenen Unterschiede zwischen $\bar{e}$ und $e_{\min}$ durch ihre Wirkung, die auch sonst groß genug wäre, zu kompensieren.

Wir wollen jetzt, um unser Endziel — den Grund der Abhängigkeit des Supraleitvermögens eines Elementes von seinem atomaren Spannungskoeffizienten aufzuklären — zu erreichen, die Größen a_m und $\bar{e}$ durch andere ersetzen, mit welchem die a_m und $\bar{e}$ in funktioneller Beziehung stehen.

Zu diesem Zwecke bemerken wir, daß, worauf bereits in II, S. 645 hingewiesen wurde, die maximalen Schwingungsamplituden a_m der Elemente bei ungefähr gleichen Temperaturen in einem ganz bestimmten Verhältnis zu ihren Direktionskräften stehen, und zwar darf das Quadrat der ersteren, a_m^2, als umgekehrt proportional zur Direktionskraft angenommen werden, und zwar nicht nur für höhere, sondern auch für die tiefsten Temperaturen, auch unter Wirkung des Quanteneffektes, wie nicht schwer einzusehen ist[1]).

[1]) Dies kann durch folgende kurze Überlegung klargemacht werden: Wenn wir für eine Reihe von Elementen von je N Atomen für eine bestimmte Temperatur die Ausdrücke $4\pi^2 M\nu^2\overline{a^2}$ bilden und dabei die a^2 in der Voraussetzung ermitteln daß sämtliche N Atome mit den ihnen nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz zukommenden Energien schwingen und keines der Quantentheorie zufolge aussetzen würde, so werden jene Ausdrücke für die betrachtete Temperatur einander gleich und daher die $M\nu^2$ den $\overline{a^2}$ umgekehrt proportional gesetzt werden können. Nun ist es wohl augenscheinlich, daß, da wir alle so berechneten $\overline{a^2}$ ihren a_m^2 direkt proportional setzen dürfen, nachdem ja das Verteilungsgesetz für alle N Elemente dasselbe bleibt, wohl die $M\nu^2$ auch den a_m^2 umgekehrt

Daher benutzen wir für alle unsere Elemente die Beziehung

$$a_m^2 = \frac{\text{Const.}}{D} \tag{4}$$

und indem wir berücksichtigen, daß bekanntlich zwischen der D-Kraft eines Elementes und seinen Parametern α und v die funktionelle Beziehung $D \cdot \alpha \cdot v^{2/3} = \text{Const.}$ existiert[1]), die wir in der Form $\alpha v^{2/3}/a_m^2 = \text{Const.}$ schreiben können, erhalten wir für die Größe a_m, indem wir $v = d^3 N$ setzen, die Beziehung

$$\frac{a_m}{d} = \text{Const.}\, \alpha^{1/2}$$

und wenn wir noch die Gleichung (3) heranziehen, gelangen wir schließlich zum Endresultat, welches lautet:

$$\frac{a_m}{\bar{e}} = \text{Const.} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}. \tag{5}$$

Dies Endresultat besagt nun, daß *der Grund davon, daß sich die Werte der atomaren Spannungskoeffizienten α/β aller annähernd normal gebauten supraleitenden Elemente in engen Grenzen bewegen, wobei sie geringer bleiben als diejenigen der nichtsupraleitenden Elemente, einfach darin liegt, daß der von uns als Kriterium des Supraleitvermögens aufgestellte Ausdruck $a_m/\bar{e}$, der, wie die soeben durchgeführte eingehende Analyse der Erscheinung gezeigt hat, für jeden Supraleiter eben diese Eigenschaften der α/β-Größe hat, der Quadratwurzel aus der Größe α/β proportional ist* [*Gleichung* (5)].

Daher muß auch offenbar der Betrag des Spannungskoeffizienten α/β jedes annähernd normal gebauten Supraleiters ebensogut wie derjenige des Ausdruckes $a_m/\bar{e}$ als Kriterium des Supraleitvermögens erscheinen.

Hiermit ist nun der Grund der Abhängigkeit des Supraleitvermögens eines Elementes vom Werte seines atomaren Spannungskoeffizienten aufgeklärt.

Selbstverständlich bleiben hier diejenigen Beschränkungen bezüglich des Gültigkeitsbereiches unseres Kriteriums in Kraft, die oben schon bei Besprechung des Kriteriums in Form des Verhältnisses $a_m/\bar{e}$ festgestellt wurden, nämlich für Elemente mit äußerst geringen Direktionskräften, die erst oberhalb der Onnesschen Gruppe beginnen können (vgl. S. 405).

---

proportional anzunehmen sind. Die a_m dürfen wir aber vom Quanteneffekt so gut wie unverändert annehmen, folglich bleibt die umgekehrte Proportionalität von $M\mathfrak{v}^2$ und a_m^2 für jede Temperatur in Kraft.

[1]) Vgl. II, S. 651; H. A. Alterthum, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 65, 1913.

4. Zusammenfassung und allgemeine Betrachtungen.

Indem wir nun noch die Gesamtergebnisse obiger Betrachtungen kurz zusammenfassen, können wir als die allgemeine Bedingung des Eintretens des Supraleitzustandes eines Elementes die Ungleichheit

$$e_{\min} \gtrless \varepsilon$$

hinstellen, welche für sämtliche Elemente des periodischen Systems mit beliebig großen Direktionskräften volle Gültigkeit behalten muß.

Es kann ferner auf die Ungleichheit

$$\left(\frac{a_m}{e_{\min}}\right)_{\text{Supr.}} < \left(\frac{a_m}{e_{\min}}\right)_{\text{Nicht-Supr.}}$$

als auf eine notwendige Bedingung des Supraleitzustandes hingewiesen werden, wobei diese so zu verstehen ist, daß das Verhältnis $a_m/e_{\min}$ eines jeden Supraleiters im betrachteten Temperaturgebiet geringer sein muß, als das gleiche Verhältnis seiner Nachbarelemente in unserer Reihe (Tabelle 1), die keine Supraleitung zeigen. Auch diese Bedingung, die als eine Form des Kriteriums des Supraleitvermögens zu betrachten ist, behält für sämtliche Elemente des periodischen Systems volle Gültigkeit.

Was nun die für uns wichtigsten Verhältnisse, $a_m/\bar{e}$, oder die ihnen, wie wir gezeigt haben, äquivalenten Verhältnisse, α/β, betrifft, so können sie als Kriterium des Supraleitvermögens in der Form

$$\left(\frac{a_m}{\bar{e}}\right)_{\text{Supr.}} < \left(\frac{a_m}{\bar{e}}\right)_{\text{Nicht-Supr.}} \sim = \text{Const.},$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_{\text{Supr.}} &< \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_{\text{Nicht-Supr.}} \\ &\sim = \text{Const.}\end{aligned}\right| \qquad (6)$$

geschrieben werden, *welch letztere Form sich für alle bis jetzt entdeckten Supraleiter, so weit annähernd normale Elemente in Betracht kommen und die betreffenden Parameter bekannt sind, voll bewährt hat.* Es gelten diese Formen als Kriterium der Supraleitung für alle Elemente, für welche die Größe $a_m/e_{\min}$ annähernd durch $a_m/\bar{e}$ ersetzt werden darf, wie oben ausführlich gezeigt ist.

Für diese Elemente — und hierzu rechnen alle Elemente des periodischen Systems, deren Direktionskräfte nicht geringer sind als diejenigen des ersten Onnesschen Supraleiters und möglicherweise auch noch solche mit geringeren D-Kräften — gilt somit die Bedingung (6) *voll als Kriterium des Supraleitzustandes.* Jedoch muß in dieser Beziehung auf folgendes aufmerksam gemacht werden.

Wir haben aus dem Gültigkeitsbereich des aufgestellten Kriteriums Elemente ausgeschlossen, deren Atomaufbau festgestellterweise ein anderer sein muß als derjenige der meisten Elemente und deren abnormes Verhalten auf anderen Gebieten Abnormitäten auf dem Gebiete der Supraleitung voraussetzen läßt. Es gibt aber noch andere Elemente, die keine so schroffen Abnormitäten aufweisen, die aber wegen der ausgesprochenen Sonderheiten ihres Atomaufbaues, der eben ihre geringeren Abnormitäten hervorgebracht hat, Veranlassung geben von unserem Standpunkte aus bei ihnen ein abnormes Verhalten gegenüber dem Übergang in den Supraleitzustand vorauszusetzen. Zu solchen Elementen gehören unseres Erachtens Li, Mg, Ca und wahrscheinlich noch andere, weniger genau untersuchte Elemente. Die erwähnten Sonderheiten ihres Atomaufbaues werden wohl in ihren abnorm geringen Dichten bestehen, welche ja eine weniger kompakte Konfiguration der Elektronen des Atoms bedeuten, die im Zusammenhang mit der großen Ausdehnung der Bohr-Sommerfeldschen elliptischen Elektronenbahnen der äußeren Schale dazu beitragen werden, daß die Wirkungsgebiete benachbarter atomarer Kraftfelder bei den wegen der geringen Atommassen verhältnismäßig großen Elongationen der schwingenden Atome auch noch bei den tiefsten Temperaturen gewissermaßen als ineinandergreifend gedacht werden können, so daß sich durchgehende, annähernd unbeeinflußte zwischenatomare Strecken, wie sie bei den schwereren Elementen bei hinreichend tiefen Temperaturen entstehen, hier nicht leicht auch bei den tiefsten Temperaturen werden herausbilden können. Das könnte namentlich zuallererst bei Lithium und Calcium der Fall sein, deren abnormes Verhalten bezüglich des Druckkoeffizienten des elektrischen Widerstandes [positiv sowohl im festen wie im flüssigen Zustande[1])] durch das oben erwähnte Ineinandergreifen der Atomsphären erklärt werden könnte. Wenigstens geben hierzu die Versuche Veranlassung, die an Cs, Rb und K von Bridgman ausgeführt sind[2]), der bekanntlich durch fortgesetzten allseitigen Druck den Übergang des Druckkoeffizienten vom negativen zum positiven erzielt hat, und zwar zuerst beim am wenigsten kompakt gebauten Cs.

Verhältnisse, ähnlich denjenigen, die wir bei Li voraussetzen, könnten wohl auch maßgebend bei Mg sein, dessen Dichte (1,7) gleichfalls abnorm gering erscheint, nicht nur im Vergleich zu den Dichten seiner Nachbarn in der Reihe (Tabelle 1), sondern auch aller in unser Kriteriumgebiet gehörigen Elemente.

Auch hier können wir aus Gründen, die soeben beim Lithium erörtert wurden, kaum einen ganz den übrigen Elementen analogen Atomaufbau

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **56**, 61, 1921. — [2]) P. W. Bridgman, Phys. Rev. **27**, 68, 1926.

annehmen und daher auch kein ganz normales Verhalten des Elementes bezüglich des Supraleitvermögens mit Sicherheit erwarten.

Es wäre eigentlich noch am Platze, das in unserer Tabelle 1 so klar zum Vorschein kommende zusammenhängende, *gruppenweise* Auftreten der Supraleiter — nämlich bei unserer Systematisierung der Elemente — zu besprechen. Während in II (vollendet Anfang 1930) nur auf eine einzige Supraleitergruppe, nämlich die Onnessche, hingewiesen werden konnte und die Allgemeinheit dieser Erscheinungsweise der Supraleiter nur aus der Theorie gefolgert und somit nur vorausgesagt werden konnte, scheint es nun, dank der Arbeiten von Meissner sowie de Haas möglich geworden zu sein von etwa drei Supraleitergruppen, wie sie in der Tabelle 1 angedeutet sind, als von einer Tatsache zu sprechen, durch welche sich jene Voraussage bestätigen läßt.

Obwohl wegen der Unsicherheit, mit der sich die D-Kräfte der betreffenden Elemente berechnen lassen, die genaue Reihenfolge der Glieder der Gruppen, besonders der größeren, die wir als die Meissnersche wohl bezeichnen können, noch nicht mit Sicherheit feststellen läßt, kann doch der allgemeine gruppenweise Charakter des Auftretens der Supraleiter auch hier kaum bezweifelt werden, was zum Beweise der Sachgemäßheit, der von uns gewählten Systematisierung der Elemente nach der Größe ihrer Direktionskraft wohl beitragen kann.

Was noch speziell die oben als Meissnersche bezeichnete Gruppe betrifft, so stellen wir uns dieselbe als wenigstens aus sechs Gliedern bestehend vor, nachdem ja sowohl Cr wie auch Mo unseres Erachtens ihren Parametern nach[1]) sich bald als Supraleiter erweisen müssen[2]).

Eine genauere Diskussion dieser sowie mancher angrenzenden Fragen wäre für den Gegenstand unserer Betrachtungen wohl von Interesse und stände mit demselben im engsten Zusammenhange, würde aber eine besondere Untersuchung für sich in Anspruch nehmen, es muß daher ihre Behandlung einer anderen Stelle vorbehalten werden.

Moskau, Moskauer Energetisches Institut, im April 1935.

---

[1]) Vgl. Tabelle 1. — [2]) W. Meissner, Ann. d. Phys. (5) **13**, 505, 1932.

Das Funkenspektrum des Cers*).

Von **Kurt Haspas** in Berlin.

(Eingegangen am 12. Juli 1935.)

Die vorliegende Arbeit versucht eine Entwirrung und Termordnung des Cer-Funkenspektrums. Es werden 430 Linien in ein Termsystem eingeordnet, dessen tiefster Term ein ^2D-Term ist. Die Analyse ergab eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen dem Funkenspektrum von Cer und dem Bogenspektrum von Lanthan. Auf Grund des gleichen Aufbaues der Terme in beiden Spektren wird angenommen, daß für die tiefsten Energiezustände im ionisierten Cer-Atom dieselbe Elektronenanordnung wie beim neutralen Lanthanatom maßgebend ist. — Aus vorliegenden Zeeman-Effektmessungen werden für eine Anzahl von Termen die g-Werte bestimmt und Abweichungen von den Landéschen g-Werten festgestellt. Es ergibt sich weiter, daß die Intervallregel nicht mehr befolgt wird. Die Intensitätsregel gilt nur sehr angenähert. — Die zweite Ionisierungsspannung des Cers wird zu 14,8 Volt berechnet.

1. Einleitung. Die Spektren der seltenen Erden sind erst in den letzten Jahren untersucht worden, als die Entwicklung der Theorie der Spektralterme durch Heisenberg und Hund Anhaltspunkte für ihre Termordnung gab. Die Untersuchungen begannen durch Goudsmit[1]) und Russell und Meggers[2]) bei Lanthan. Meggers[3]) untersuchte die Spektren von Lutetium, der letzten seltenen Erde, Karlson[4]) begann am Anfang der Reihe und bestimmte den Grundterm von Cer. Kalia[5]) schließlich analysierte das Spektrum des doppelt ionisierten Cers. Die vorliegende Arbeit versucht eine Entwirrung und Termordnung des Cer-Funkenspektrums.

Lanthan steht in gewisser Hinsicht außerhalb der seltenen Erden. Es gehört zwar in seinem chemischen Verhalten zu ihnen, unterscheidet sich aber in seinem inneren Aufbau von den Erden dadurch, daß es kein in einer 4 f-Bahn laufendes Elektron besitzt. Der Ausbau der 4 f-Schale, der für die seltenen Erden charakteristisch ist, beginnt erst mit Cer. Es fragte sich daher, wo der Abbau der Elektronen erfolgt, wenn das Ceratom ionisiert wird. Falls die in den äußersten Bahnen laufenden Elektronen entfernt werden, müßte das Ionenspektrum eine weitgehende Verschiedenheit vom Lanthanspektrum zeigen. Die Analyse des Spektrums von Ce II ergab, daß das 4 f-Elektron abgebaut wird. Die Übereinstimmung im Aufbau der Spektren von La I und Ce II ist bis in

---

*) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin.

[1]) S. Goudsmit, Kon. Akad. Wet. Amsterdam **33**, 774, 1924. — [2]) H. N. Russell u. W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 625, 1932. — [3]) W. F. Meggers, ebenda **5**, 73, 1930. — [4]) P. Karlson, ZS. f. Phys. **85**, 482, 1933. — [5]) P. N. Kalia, Indian. Journ. Phys. **8**, 137, 1933.

viele Einzelheiten gefunden worden. Zum gleichen Ergebnis kommt Kalia, der als Grundzustand von Ce III die Xenonschale und zwei in 5 *d*-Bahnen laufende Leuchtelektronen findet. Bei der Ionisation des Ceratoms wird also das zuletzt eingefangene Elektron wieder entfernt, während bei der Ionisation des Lanthans das nicht der Fall ist. Die homologen Atome Scandium, Yttrium und Lanthan verhalten sich in dieser Hinsicht ganz verschieden. Nur bei der Ionisation des Y wird wie bei Ce das zuletzt eingebaute Elektron wieder entfernt.

II. Messungen. Zur Untersuchung benutzt wurden die Messungen von Klein[1]), Kiess[2]) und die auf I. A. reduzierten Ergebnisse von Bakowski[3]) und Exner und Haschek[4]). Ein wesentliches Hilfsmittel für die Entwirrung der Linien waren die Untersuchungen von King[5]), die eine Unterscheidung der Bogenlinien von denen des Funkens geben. Im Ultravioletten sind nur wenige Linien von Lang[6]), Mc Donald[7]) und Mc Lennan[8]) gemessen worden. Ihre Zahl reichte nicht aus, die Terme der oberen Gruppe, die insbesondere durch höhere Hauptquantenzahlen der Leuchtelektronen entstehen, festzulegen. Hier müßten noch weitere Beobachtungen angestellt werden, ebenso wie im Ultraroten, wo noch starke Linien liegen, die Übergängen zwischen höheren Termen der tiefen und denen der mittleren Termgruppe entsprechen. An diesem Mangel lag es auch, daß nur die tiefsten Terme gefunden wurden.

Bei der Berücksichtigung der verschiedenen Messungen ergab sich, daß die Beobachtungen nur selten in den hundertstel Å übereinstimmten. Es kamen Differenzen bis zu 0,1 Å und mehr vor. Die Fehlergrenze bei der vorliegenden Analyse wurde deshalb im Violett, in dem die Mehrzahl der eingeordneten Linien liegt, zu 0,3 cm^{-1} im Durchschnitt angenommen.

III. Das Termschema von Ce II. In der Tabelle 1 sind die Elektronenanordnung und die daraus folgenden tiefsten Terme des neutralen Ceratoms, deren Lage von Karlson[9]) diskutiert worden ist, dargestellt.

Wird das Atom ionisiert, so ergeben sich für die drei zurückbleibenden außerhalb der Xenonschale befindlichen Elektronen die in der Tabelle 2 angeführten möglichen Anordnungen und die daraus folgenden Terme. Die Elektronenzustände sind in der Aufeinanderfolge aufgeführt, wie sie

---

[1]) Ph. Klein, ZS. f. wiss. Photogr. **18**, 45, 1919. — [2]) C. C. Kiess, B. S. Hopkins u. H. C. Kremers, Sc. Papers Bur. Stand. **17**, 317, 1921. — [3]) A. Bakowski, ZS. f. wiss. Photogr. **4**, 74, 1906. — [4]) Exner u. Haschek, Spektren der Elemente. Leipzig 1911. — [5]) A. S. King, Phys. Rev. **30**, 458, 1927. — [6]) R. J. Lang, Phil. Trans. (A) **224**, 371, 1924. — [7]) J. Mc Donald, Trans. Can. **20**, 313, 1926. — [8]) J. C. Mc Lennan, ebenda, S. 377. — [9]) P. Karlson, ZS. f. Phys. **85**, 482, 1933.

aus der empirisch gefundenen Lage der Terme (Tabelle 4) gefolgert wurde. Von den theoretisch möglichen Termen sind die in der Tabelle 9 angegebenen gefunden worden.

Tabelle 1. Elektronenanordnung des neutralen Atoms.

4				5			6		
s	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*
2	6	10	1	2	6	1	2		

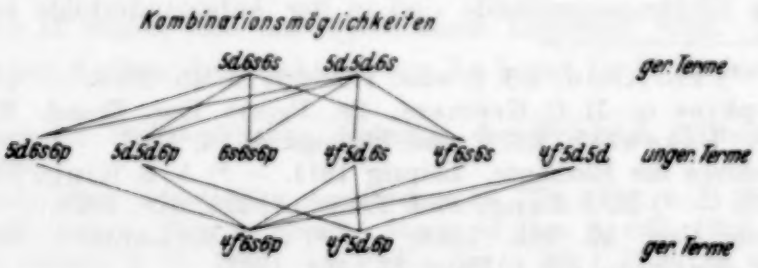
Grundterm $4f\,5d\,6s^2\,{}^3H$
$4f\,5d^2\,6s\,{}^5J$ liegt bei höheren Werten.

Die aus fd^2 folgenden Terme wurden nicht beobachtet, weil sie ohne Verletzung der Auswahlregeln keine Kombinationen mit den tiefen Termen geben können. Die zwischen den einzelnen Elektronenanordnungen nach den Auswahlregeln möglichen Übergänge sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 2. Elektronenanordnung des ionisierten Atoms.

$5d\,6s\,6s$ mit den geraden Termen	^2D		(I)
$5d\,5d\,6s$ „ „ „ „	$^4F\ ^4P\ ^2G\ ^2F\ ^2D\ ^2P\ ^2S$		(I)
$5d\,6s\,6p$ „ „ ungeraden „	$^{4,2}(F,\ D,\ P)$ $^2(F,\ D,\ P)$		(II)
$4f\,5d\,6s$ „ „ „ „	$^{4,2}(H,\ G,\ F,\ D,\ P)$		(II)
$4f\,6s\,6s$ „ „ „ „	^2F		(II)
$6s\,6s\,6p$ „ „ „ „	^2P		(II)
$5d\,5d\,6p$ „ „ „ „	$^{4,2}(G,\ F,\ D),\ ^{4,2}(D,\ P,\ S)$ $^2(H,\ G,\ F),\ ^2(F,\ D,\ P)$ $^2(P,\ S)$		(II)
$4f\,5d\,5d$ „ „ „ „	$^{4,2}(I\ldots S),\ ^{4,2}(G\ldots D)$ $^2(K\ldots P),\ ^2(H\ldots P),\ ^2F$		(II)
$4f\,5d\,6p$ „ „ geraden „	$^{4,2}(I\ldots S),\ ^{4,2}(H\ldots P),\ ^{4,2}(G\ldots D)$ $^2(I\ldots S),\ ^2(H\ldots P),\ ^2(G\ldots D)$		(III)
$4f\,6s\,6p$ „ „ „ „	$^{4,2}(G,\ F,\ D)$ $^2(G,\ F,\ D)$		(III)

Tabelle 3.



Die tiefsten Terme mit dem Grundterm ^2D sind in der Gruppe I angeführt, darüber liegt die mittlere Termgruppe II, der sich die obere mit III bezeichnete Gruppe anschließt.

IV. Ergebnis. Die Analyse des Funkenspektrums des Cer ergab eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Bogenspektrum von Lanthan.

Im Bogenspektrum von Ce ist der energetisch tiefste Zustand durch die Elektronenanordnung $4f\,5d\,6s\,6s$ beschrieben, dem ein ^3H-Term entspricht (vgl. Tabelle 1). Bei Cer beginnt der Ausbau der 4 f-Schale. Das 4 f-Elektron wird verhältnismäßig fest gebunden, wie die Dreiwertigkeit der seltenen Erden zeigt. Es ist daher anzunehmen, daß die höheren (geraden) Terme mit kleinen Hauptquantenzahlen durch den Sprung der d- und s-Elektronen entstehen. Karlson[1]) findet einen nicht näher bezeichneten ^5J-Term als tiefsten der mittleren Termgruppe. Dieser würde nach dem Gesagten der Elektronenkonfiguration $4f\,5d\,6s\,6p$ zuzuordnen sein.

Im Bogenspektrum von Lanthan finden Russell und Meggers[2]) als tiefsten einen ^2D-Term, der aus $5d\,6s\,6s$ hervorgeht. Die nächsthöheren Energieniveaus werden dargestellt durch $5d\,5d\,6s$, deren tiefstes ein ^4F-Term ist. Aus der Anordnung $5d\,6s\,6p$ entstehen die (ungeraden) Terme der mittleren Gruppe, mit einem ^4F-Term als tiefstem. Es folgen die ebenfalls ungeraden Terme aus $6s\,6s\,6p$, dann die aus $5d\,5d\,6p$ und schließlich $4f\,5d\,6s$.

Im Funkenspektrum von Cer wurde als tiefster Term ein ^2D-Term gefunden, während etwas höher ein ^4F- und ein ^4P-Term liegen. Ihre Kombinationen mit höher gelegenen Termen enthalten 38 von den 53 stärksten Linien des gesamten Spektrums. Die „raies ultimes", die wie beim La Funkenlinien sind, sind Kombinationen des ^2D-Terms mit tiefgelegenen Termen der mittleren Gruppe; die Resonanzlinien sind aber nicht in ihnen enthalten. Der gleiche Aufbau der Terme im Bogenspektrum von La und im Funkenspektrum von Ce (vgl. Tabelle 4) legt es nahe, anzunehmen, daß für die tiefsten Energiezustände im ionisierten Ceratom dieselbe Elektronenanordnung wie beim neutralen Lanthanatom maßgebend ist.

Das 4 f-Elektron tritt erst bei den höheren Energiestufen auf. Nur liegen hier die Terme, die aus Elektronenanordnungen mit einem 4 f-Elektron sich ergeben, tiefer als die entsprechenden bei Lanthan. Hier zeigt sich ein Zusammenhang mit dem neutralen Atom, dessen Grundzustand ja ein 4 f-Elektron enthält.

---

[1]) P. Karlson, ZS. f. Phys. **85**, 482, 1933. — [2]) H. N. Russell u. W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 625, 1932.

Die tiefsten Terme der mittleren Gruppe sind ein ^4F- und ein ^4D-Term, denen wie bei La die Elektronenzustände $5d\,6s\,6p$ zuzuschreiben sind. Dann folgen Terme, die nicht mit dem ^2D-Term kombinieren, aber starke Linien mit dem ^4F-Term geben und daher der Elektronenanordnung $4f\,5d\,6s$ zugeordnet wurden (vgl. Tabelle 3). Darüber liegen die zahlreichen Terme aus $5d\,5d\,6p$, die entsprechend dem La die stärksten Kombinationen mit den tiefen Termen geben. Ihre Linien sind die stärksten des ganzen Spektrums.

Tabelle 4.

Ce I	Ce II	La I
$4f\,5d\,6s\,6s$	$5d\,6s\,6s$	$5d\,6s\,6s$
	$5d\,5d\,6s$	$5d\,5d\,6s$
$4f\,5d\,6s\,6p$	$5d\,6s\,6p$	$5d\,6s\,6p$
	$4f\,5d\,6s$	
	$4f\,6s\,6s$	
	$6s\,6s\,6p$	$6s\,6s\,6p$
	$5d\,5d\,6p$	$5d\,5d\,6p$
		$4f\,5d\,6s$
	$4f\,5d\,5d$?	$4f\,5d\,5d$
	$4f\,5d\,6p$	
	$4f\,6s\,6p$	

Die Konfigurationen $4f\,5d\,6p$ und $4f\,6s\,6p$ geben eine Anzahl von geraden Termen, die also nicht mit den tiefen Termen kombinieren. Über der mittleren Gruppe liegt im etwa gleichen Abstande wie diese über dem Grundterm eine Anzahl nicht weiter untersuchter Niveaus, die diesen Elektronenzuständen zugeschrieben wurden. Die Tabelle 4 zeigt im Vergleich mit den Bogenspektren von Ce und La die energetisch aufeinanderfolgenden Elektronenzustände, wie sie aus der Lage der Terme folgen.

Weitere Untersuchungen ergaben eine Folge von Termniveaus, die etwa 70000 bis 80000 cm^{-1} über dem Grundterm liegen und von denen zwei als ^2D-Term gedeutet wurden. Nimmt man an, daß dieser der Elektronenanordnung $5d\,6s\,7s$ zuzuordnen ist, so läßt sich daraus mit einiger Genauigkeit das zweite Ionisationspotential des Ce berechnen. Setzt man eine Rydberg-Formel an mit den effektiven Quantenzahlen $n^* = 2{,}927$ und $n^* = 1{,}877$, wobei eine Änderung der effektiven Quantenzahl $\Delta n^* = 1{,}05$, wie sie im allgemeinen den ersten beiden Gliedern einer s-Serie entspricht, angenommen ist, so erhält man 124310 cm^{-1} als Termgrenze. Das entspricht einer Ionisierungsspannung von 15,34 Volt.

Der Term $5d\,6s\,7s\,^2D$ gehört zu der Grenze $5d\,6s$ des Ions mit dem tiefsten Term ^3D. Entsprechend den Hundschen Regeln sind dessen Niveaus die Seriengrenzen, gegen welche die beiden Komponenten des ^2D-Terms konvergieren. Es ist

$$ds\,^3D_3 \text{ Grenze für } ds \cdot ns\,^2D_{5/2},$$
$$ds\,^3D_2 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad ds \cdot ns\,^2D_{3/2}.$$

Die Differenz $^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2} = 2182\,\mathrm{cm}^{-1}$ gibt demnach einen Anhalt für die Aufspaltung des $ds\,{}^3D$-Terms von Ce III.

Der dieser Grenze entsprechende Wert ist nur dann gleich der zweiten Ionisierungsspannung, wenn die Zuordnung richtig und $ds\,{}^3D$ der Grundterm von Ce III ist. Tabelle 5 zeigt die Elektronenanordnungen und den für jede tiefsten Term von Ce III und La II. Ein ^2D-Term kann aus allen Elektronengruppierungen entstehen. Infolge seiner tiefen Lage ist nicht anzunehmen, daß er zur Grenze $6s^2$ gehört. Denn dann wäre das laufende Elektron ein d-Elektron. Die durch ein solches bedingten Serienglieder liegen stets höher als die, die einem laufenden s-Elektron entsprechen. Weiter zeigt ein Vergleich mit La II, daß der Term $6s^2\,{}^1S$ relativ hoch liegt. Endlich spricht die größer werdende Aufspaltung von ^2D gegen die Zuordnung zu ^1S. Aus $5d^2$ kann durch die Anlagerung eines s-Elektrons ebenfalls ein ^2D-Term entstehen. Seine Grenze wäre ^1D. Dieser liegt aber sowohl theoretisch als auch praktisch bei La II und Lu II sehr hoch. Bei Ce III liegt er allerdings sehr tief, doch spricht auch hier wieder die Divergenz der ^2D-Niveaus gegen die Zuordnung zu diesem Singuletterm. Es bleibt als Grenze nur der $5d\,6s\,{}^3D$-Term, der bei Ce III bei $3267{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Seine Aufspaltung ist $^3D_1 - {}^3D_2 = 914{,}6\,\mathrm{cm}^{-1}$, $^3D_3$ ist noch nicht festgelegt. Die aus $^2D_{3_2} - {}^2D_{5_2}$ folgende Aufspaltung von rund $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$ würde für die Niveaudifferenz $^3D_2 - {}^3D_3$ passen. Auf Grund dieser Zuordnung ergibt sich die Ionisationsspannung für Ce II zu $124310 - 4181{,}6 = 120128\,\mathrm{cm}^{-1}$, dem ein Potential von 14,82 Volt entspricht. Dieser Wert steht im guten Verhältnis zu der entsprechenden Spannung bei La (Tabelle 6).

Tabelle 5.

Ce III	Term	La II	Term
$5\,d^3$	^3F	$5\,d^2$	^3F
$6\,s^2$	^1S	$5\,d\,6\,s$	^3D
$5\,d\,6\,s$	^3D	$6\,s^2$	^1S

Tabelle 6.

	1. Ionisierungsspannung	2. Ionisierungsspannung
La	5,6 Volt	11,4 Volt
Ce	6,9 „	14,8 „

Die zweiten Ionisierungsspannungen sind noch nicht gemessen worden.

V. Zeeman-Effekte. Der Zeeman-Effekt der Cerlinien ist bisher nur von Margenau[1]) untersucht worden. Die verwendete Auflösung ist jedoch zu gering, so daß die größte Anzahl der Linien unaufgelöst ist. Nur drei

[1]) H. Margenau, Phys. Rev. **30**, 458, 1927.

von den von ihm angegebenen Linien habe ich als Zeeman-Tripletts identifizieren können und zwar

$$4467{,}54\ a\,{}^4F_{5/2} - x\,{}^4F_{5/2}\quad (0{,}00)\ 1{,}13\ \text{Landé}\ (0{,}00)\ 1{,}03,$$
$$4117{,}01\ a\,{}^2D_{5/2} - x\,{}^2D_{3/2}\quad (0{,}00)\ 1{,}06\ \text{Landé}\ (0{,}00)\ 0{,}80,$$
$$3942{,}75\ a\,{}^4F_{5/2} - r\,{}^4F_{5/2}\quad (0{,}00)\ 1{,}14\ \text{Landé}\ (0{,}00)\ 1{,}03.$$

Die daraus gewonnenen Landéschen g-Werte habe ich dazu benutzt, um mit Hilfe der Formeln von Shenstone und Blair[1]) für unaufgelöste Zeeman-Aufspaltungen die g-Werte für eine weitere Anzahl von Termen auszurechnen. Die benutzten Formeln

$$2x = (j_1 + 1)\,g_1 - j_2 g_2 \qquad \text{für } j_1 = j_2 + 1, \quad (1)$$
$$2x = g_1 + g_2 \qquad \text{für } j_1 = j_2 = j \quad (2)$$
$$y = (g_1 - g_2)\,[{}^1/_2 + y'\,(j - {}^1/_2)] \qquad \text{für } j_1 = j_2 = j \quad (3)$$

x = σ-Komponentenabstand

y = π- „

$$y' = \frac{12j^2 + 16j + 3}{16j\,(j+1)}$$

gelten für den Fall, daß $g_1 - g_2$ nicht zu groß ist. Dadurch fiel eine Anzahl von Linien für die Berechnung aus, so daß nur eine beschränkte Menge von g-Werten erhalten werden konnte. Diese sind in der Tabelle 7 vereinigt und dazu benutzt worden, die Zeeman-Effekte der Tabelle 8 zu berechnen.

Tabelle 7. Beobachtete und theoretische g-Werte.

Term	Beob.		Benutzt	Landé	Term	Beob.		Benutzt	Landé
$a\,{}^2D_{3/2}$	1,06		1,03	0,80	$y\,{}^2P_{1/2}$	0,75			0,67
$a\,{}^2D_{5/2}$	1,20	1,21	1,20	1,20	$y\,{}^2P_{3/2}$	1,38			1,33
$a\,{}^4F_{3/2}$	0,34			0,40	$x\,{}^4F_{5/2}$	1,13			1,03
$a\,{}^4F_{5/2}$	1,13	1,14	1,13	1,03	$r\,{}^4F_{5/2}$	1,14			1,03
$a\,{}^4F_{7/2}$	1,31			1,24	$x\,{}^4D_{5/2}$	1,16			1,37
$a\,{}^4F_{9/2}$	1,09			1,33	$r\,{}^4D_{5/2}$	1,48			1,37
$a\,{}^4P_{5/2}$	1,54			1,60	$s\,{}^4P_{3/2}$	1,34			1,73
$x\,{}^2F_{5/2}$	0,85			0,86	$x\,{}^2P_{1/2}$	0,75			0,67
$x\,{}^2F_{7/2}$	1,12			1,14	$y\,{}^2F_{7/2}$	1,10	1,10	1,10	1,14
$x\,{}^2D_{3/2}$	1,06	0,97	1,00	0,80	$y\,{}^2D_{3/2}$	1,05			0,80

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und Landéschen g-Werten befriedigend. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei den schweren Elementen die (SL)-Kopplung nicht mehr die normale und zu erwarten ist, daß Intervallregel und Landésche g-Formel nicht mehr

[1]) A. G. Shenstone u. H. A. Blair, Phil. Mag. 8, 765, 1929.

gelten. Das folgende Beispiel zeigt die beobachteten und theoretischen Werte beim $a\,^4F$-Term.

	$a\,^4F_{9/2}$	$a\,^4F_{7/2}$	$a\,^4F_{5/2}$	$a\,^4F_{3/2}$
Theor. Intervallverhältnis . . .		9 : 7 : 5		
Beobachtet		8 : 7 : 2		
Landésche g-Werte	1,33	1,24	1,03	0,40
Beobachtet	1,09	1,31	1,13	0,34

Die Abweichungen von der Intervallregel und der g-Formel sind gleichsinnig und ungefähr im gleichen Verhältnis. Die mit den erhaltenen g-Werten berechneten Zeeman-Effekte (Tabelle 8) stimmen mit den beobachteten gut überein.

Tabelle 8. Zeeman-Effekte.

		Beobachtet		Berechnet	
4467,54	$a\,^4F_{5/2} - x\,^4F_{5/2}$	(0,00)	1,13	(0,00)	1,13
4337,78	$a\,^4F_{5/2} - x\,^2D_{3/2}$	(*b*)	1,25*b*	(0,22)	1,25
4320,73	$a\,^4F_{3/2} - x\,^2D_{3/2}$	(*b*)	0,67*b*	(0,40)	0,68
4309,74	$a\,^4F_{5/2} - x\,^2F_{5/2}$	(0,76)	0,99	(0,63)	1,00
4217,59	$a\,^4P_{5/2} - y\,^2P_{3/2}$	(?)	1,17	(0,00)	1,17
4198,72	$a\,^2D_{3/2} - x\,^4D_{5/2}$	(0,49)	1,23	(0,57)	1,23
4189,93	$a\,^4F_{9/2} - y\,^2F_{7/2}$	(0,32)	0,88	(0,38)	0,88
4186,60	$a\,^2D_{3/2} - x\,^2P_{1/2}$	(0,00)	1,10	(0,00)	1,10
4176,71	$a\,^4F_{5/2} - x\,^2F_{7/2}$	(0,00)	1,11	(0,00)	1,11
4166,88	$a\,^4F_{5/2} - y\,^2F_{7/2}$	(0,00)	1,07	(0,00)	1,06
4127,37	$a\,^4F_{5/2} - y\,^2D_{3/2}$	(0,00)	1,19	(0,00)	1,19
4117,01	$a\,^2D_{3/2} - x\,^2D_{3/2}$	(0,00)	1,06	(0,00)	1,03
4107,33	$a\,^4F_{5/2} - y\,^2P_{3/2}$	(0,00)	0,94	(0,00)	0,94
4030,16	$a\,^2D_{5/2} - y\,^2F_{7/2}$	(0,00)	0,93	(0,00)	0,95
3999,23	$a\,^2D_{3/2} - y\,^2P_{1/2}$	(0,00)	1,10	(0,00)	1,10
3942,75	$a\,^4F_{5/2} - r\,^4F_{5/2}$	(0,00)	1,14	(0,00)	1,13
3940,34	$a\,^4F_{7/2} - r\,^4G_{9/2}$	(0,00)	0,94	(0,00)	0,94
3801,53	$a\,^2D_{5/2} - s\,^4P_{3/2}$	(0,00)	1,09	(0,00)	1,09
3718,38	$a\,^4F_{7/2} - r\,^4D_{5/2}$	(0,00)	1,09	(0,00)	1,09

VI. Relative Terme und eingeordnete Linien. In den Tabellen 9 und 10 sind die gefundenen Terme und ihre Deutung und die durch sie eingeordneten Linien angegeben. In der Spalte „Beobachter und Intensität" (Tabelle 10) bedeuten:

K. Klein, L. Lang,
B. Bakowski, D. Mc Donald,
Ki. King, Ks. Kiess,
EH. Exner-Haschek,

die römischen Buchstaben bezeichnen die Temperaturklasse, *E* bedeutet von King gemessene Funkenlinie.

Tabelle 9. Relative Terme im Ce II-Spektrum.

Elektr. konfig.	Term	cm^{-1}	Aufspaltung	Elektr. konfig.	Term	cm^{-1}	Aufspaltung
dss	$a\,^2D_{3/2}$	0,00	420,50	*fds*	$z\,^4F^0_{3/2}$	24835,60	398,60
	$a\,^2D_{5/2}$	420,50			$z\,^4F^0_{5/2}$	25234,20	246,60
dds	$a\,^4P_{1/2}$	638,30	374,50		$z\,^4F^0_{7/2}$	25480,80	212,00
	$a\,^4P_{3/2}$	1012,80	857,05		$z\,^4F^0_{9/2}$	25692,80	
	$a\,^4P_{5/2}$	1869,85		*dsp*	$y\,^2P^0_{1/2}$	24997,74	576,74
dds	$a\,^4F_{3/2}$	1143,80	91,00		$y\,^2P^0_{3/2}$	25574,48	
	$a\,^4F_{5/2}$	1234,80	324,05	*dsp*	$y\,^2D^0_{3/2}$	25456,10	
	$a\,^4F_{7/2}$	1558,85	364,00	*ddp*	$r\,^4G^0_{5/2}$	25835,00	639,70
	$a\,^4F_{9/2}$	1922,85			$r\,^4G^0_{7/2}$	26474,70	455,70
dsp	$x\,^4F^0_{3/2}$	22021,46	1590,50		$r\,^4G^0_{9/2}$	26930,40	81,20
	$x\,^4F^0_{5/2}$	23611,96	685,00		$r\,^4G^0_{11/2}$	27011,60	
	$x\,^4F^0_{7/2}$	24296,96	571,85	*ddp*	$r\,^4F^0_{3/2}$	25844,70	745,80
	$x\,^4F^0_{9/2}$	24868,81			$r\,^4F^0_{5/2}$	26590,50	1066,40
dsp	$x\,^4D^0_{1/2}$	22280,84	945,00		$r\,^4F^0_{7/2}$	27656,90	288,05
	$x\,^4D^0_{3/2}$	23225,84	584,00		$r\,^4F^0_{9/2}$	27944,95	
	$x\,^4D^0_{5/2}$	23809,84	189,35	*fds*	$z\,^4P^0_{1/2}$	25942,50	146,90
	$x\,^4D^0_{7/2}$	23999,19			$z\,^4P^0_{3/2}$	26089,40	277,80
dsp	$x\,^2P^0_{1/2}$	23879,04	1506,84		$z\,^4P^0_{5/2}$	26367,20	
	$x\,^2P^0_{3/2}$	25385,88		*ddp*	$t\,^2G^0_{7/2}$	25948,60	437,83
fds	$z\,^4H^0_{7/2}$?	23900,27			$t\,^2G^0_{9/2}$	26386,43	
	$z\,^4H^0_{11/2}$?	25569,10		*fds*	$z\,^4D^0_{1/2}$	26101,60	463,60
fds	$z\,^4G^0_{5/2}$?	23973,00			$z\,^4D^0_{3/2}$	26565,20	423,10
dsp	$x\,^4P^0_{1/2}$	24024,94	891,10		$z\,^4D^0_{5/2}$	26988,30	2191,50
	$x\,^4P^0_{3/2}$	24916,04	790,40		$z\,^4D^0_{7/2}$	29179,80	
	$x\,^4P^0_{5/2}$	25706,44		*ddp*	$s\,^4P^0_{1/2}$	26436,21	281,89
fds	$z\,^2F^0_{5/2}$	24026,30			$s\,^4P^0_{3/2}$	26718,10	97,06
dsp	$x\,^2D^0_{3/2}$	24282,20	259,90		$s\,^4P^0_{5/2}$	26815,16	
	$x\,^2D^0_{5/2}$	24542,10		*ddp*	$r\,^4D^0_{1/2}$	26748,07	95,13
dsp	$x\,^2F^0_{5/2}$	24431,83	738,63		$r\,^4D^0_{3/2}$	26843,20	1601,20
	$x\,^2F^0_{7/2}$	25170,60			$r\,^4D^0_{5/2}$	28444,40	646,36
dsp	$y\,^2F^0_{5/2}$	24504,82	721,58		$r\,^4D^0_{7/2}$	29100,76	
	$y\,^2F^0_{7/2}$	25226,40			$1^0_{3/2}$	26707,60	
ssp	$v\,^2P^0_{1/2}$	24740,89	618,61		$2^0_{3/2}$	26749,00	
	$v\,^2P^0_{3/2}$	25359,50			$3^0_{3/2}$	27580,17	
					$4^0_{3/2}$	27607,66	
					$5^0_{3/2}$	27734,15	
					$6^0_{3/2}$	28044,10	

Elektr. konfig.	Term	cm^{-1}	Aufspaltung	Elektr. konfig.	Term	cm^{-1}	Aufspaltung
	$7^0_{3/2}$	28061,60			$41s_{1/2}$	52286,24	
	$8^0_{3/2}$	28200,30			$42s_{1/2}$	52298,30	
	$9^0_{3/2}$	28544,10			$43s_{1/2}$	52344,48	
	$10^0_{3/2}$	28596,80			$44s_{1/2,\ 7/2}$	52402,48	
	$11^0_{3/2}$	28639,95			$45s_{1/2}$	53219,81	
	$12^0_{3/2}$	28658,27		ddp	$z^0_{7/2}$	53544,20	
	$13^0_{3/2}$	28717,90			$46s_{1/2}$	53579,53	
	$14^0_{3/2}$	29209,04		ddp	$y^0_{3/2}$	54026,60	
	$15^0_{3/2}$	29219,06			$47s_{1/2}$	54163,63	
	$16^0_{3/2}$	29786,20			$48s_{1/2}$	54245,75	
	$17^0_{3/2}$	29791,30			$49s_{1/2}$	54339,60	
	$18^0_{3/2}$	30017,09			$50s_{1/2}$	54419,00	
	$19^0_{3/2}$	30097,10			$51s_{1/2}$	54432,58	
	$20^0_{7/2}$	30198,60			$52s_{1/2}$	54562,07	
	$21^0_{7/2}$	30374,00			$53s_{1/2}$	54692,33	
	$22^0_{5/2}$	30378,30			$54s_{1/2}$	54732,30	
	$23^0_{5/2}$	30444,91			$55s_{1/2}$	54742,62	
	$24^0_{5/2}$	30615,07			$56s_{1/2}$	54746,65	
	$25^0_{7/2}$	30621,42			$57s_{1/2}$	54848,67	
	$26^0_{7/2}$	30716,00			$58s_{1/2}$	54859,13	
	$27^0_{5/2}$	30799,10			$59s_{1/2}$	54977,73	
	$28^0_{5/2}$	30819,40			$60s_{1/2}$	55353,96	
	$29^0_{7/2}$	30828,00			$61s_{1/2}$	55603,63	
	$30^0_{5/2}$	30910,60			$62s_{1/2}$	55906,31	
	$31^0_{5/2}$	30945,44			$63s_{1/2}$	55911,80	
	$32^0_{7/2}$	31298,40			$64s_{1/2}$	56000,10	
	$33^0_{5/2}$	31335,60			$65s_{1/2}$	71227,9	
	$34^0_{7/2}$	31564,20		$dd7s$	$b\ ^2D_{3/2}$	73319,3	2182,40
	$35^0_{5/2}$	31747,70			$b\ ^2D_{5/2}$	75501,7	
	$36^0_{3/2,\ 5/2}$	31792,60			$66s_{1/2,\ 7/2}$	74817,0	
	$37^0_{3/2,\ 5/2}$	31868,40			$67s_{1/2,\ 7/2}$	75318,2	
	$38^0_{3/2,\ 5/2}$	32173,70			$68s_{1/2,\ 7/2}$	75922,2	
	$39^0_{7/2}$	32637,00					
	$40^0_{5/2}$	33654,08					

Tabelle 10. Eingeordnete Linien von Ce II.

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
1912,8	L. 2	52279,1	$x\ ^4F^0_{5/2} - b\ ^2D_{5/2}$
26,9	L. 1	51896,5	$z\ ^2F^0_{5/2} - 68$
49,4	L. 2	298,0	$x\ ^4F^0_{3/2} - b\ ^2D_{3/2}$
49,7	L. 2	292,5	$z\ ^2F^0_{5/2} - 67$
64,0	L. 1	50916,5	$z\ ^4H^0_{7/2} - 66$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
1968,8	L. 1	50792,3	$x\ {}^2F^0_{3/2} - 66$
96,2	L. 1	095,0	$x\ {}^4F^0_{5/2} - b\ {}^2D_{3/2}$
2083,3	D. 2	48000,7	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 65$
2109,0	D. 1	47415,8	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 65$
2950,31	K. 3	33884,85	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 62$
70,54	B. 4	654,08	$a\ {}^2D_{3/2} - 40^0$
72,58	K. 3	630,99	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 63$
73,11	B. 3	624,99	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 62$
76,90	K. 4 V *E*	582,17	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 61$
99,20	K. 3	332,50	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 60$
3008,12	B. 5	235,68	$a\ {}^2D_{5/2} - 40^0$
22,78	K. 2	072,51	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 60$
44,40	K. 2	32837,67	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 58$
45,37	B. 4	827,21	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 57$
50,30	K. 2	774,17	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 64$
55,24	K. 3 V *E*	721,16	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 55$
58,55	B. 2	685,78	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 63$
59,08	B. 5	680,05	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 62$
63,01	K. 6 V *E*	638,16	$a\ {}^2D_{3/2} - 39^0$
68,68	K. 3	577,90	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 58$
79,25	K. 2	466,02	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 56$
79,64	K. 4	461,94	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 55$
80,63	K. 3	451,51	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 54$
83,67	K. 5 V *E*	419,51	$a\ {}^4F_{5/2} - 40^0$
84,47	K. 5	411,12	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 51$
85,75	B. 2	397,69	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 50$
93,34	K. 3	318,21	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 49$
95,10	K. 2	299,80	$x\ {}^4F^0_{5/2} - 63$
96,88	K. 3	281,23	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 52$
3102,35	K. 2	224,31	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 48$
09,37	K. 2	151,47	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 51$
10,28	K. 5 V *E*	142,17	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 47$
10,70	B. 3	137,84	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 50$
23,94	K. 2	001,58	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 64$
27,53	K. 5 V *E*	31964,89	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 48$
44,38	Ki. 12	793,64	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 61$
48,64	K. 4	750,55	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 59$
60,35	B. 3	632,96	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 58$
69,40	Ki. 8 II	542,66	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 60$
71,62	K. 6 V *E*	520,56	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 56$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3173,04	B. 3	31 506,40	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 54$
77,13	K. 3	465,66	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 53$
83,52	K. 6 V *E*	402,68	$a\ {}^4F_{5/2} - 39^0$
90,34	K. 3	335,60	$a\ {}^2D_{3/2} - 33^0$
91,19	K. 3	327,26	$a\ {}^2D_{5/2} - 35^0$
94,10	K. 3	298,69	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 46$
3201,10	K. 3	230,24	$a\ {}^4P_{1/2} - 37^0$
04,92	K. 2	193,06	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 50$
07,62	K. 3	166,75	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 59$
10,95	K. 5	134,46	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 56$
11,33	K. 3	130,75	$x\ {}^4F^0_{5/2} - 55$
16,69	Ki. 6 II	078,91	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 53$
16,72	K. 3	078,61	$a\ {}^4F_{7/2} - 39^0$
20,87	K. 3	038,55	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 57$
22,85	Ki. 3 II	019,55	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 48$
27,12	K. 5 V *E*	30 978,51	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 59$
30,56	B. 5	945,44	$a\ {}^2D_{3/2} - 31^0$
31,24	K. 7 V *E*	938,97	$a\ {}^4F_{5/2} - 38^0$
33,77	K. 1	914,76	$a\ {}^2D_{5/2} - 33^0$
45,17	K. 3	806,19	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 50$
54,86	K. 2	714,44	$a\ {}^4F_{9/2} - 39^0$
56,68	K. 3	697,31	$a\ {}^4P_{1/2} - 33^0$
57,13	K. 1	693,05	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 53$
63,45	K. 4	633,64	$a\ {}^4F_{5/2} - 37^0$, $x\ {}^4F^0_{3/2} - 48$
64,72	Ki. 3 II	621,66	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 51$
64,77	B. 6	621,22	$a\ {}^2D_{3/2} - 25^0$
65,43	K. 3	615,07	$a\ {}^2D_{3/2} - 24^0$, $a\ {}^4F_{7/2} - 38^0$
66,09	Ki. 4 II	608,84	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 50$
66,64	B. 2	603,70	$a\ {}^4F_{3/2} - 35^0$
71,55	K. 5	557,79	$a\ {}^4F_{5/2} - 36^0$
72,25	K. 7 V *E*	551,22	$a\ {}^4P_{3/2} - 34^0$, $x\ {}^4F^0_{5/2} - 47$
76,35	K. 3	513,00	$a\ {}^4F_{5/2} - 35^0$
83,68	K. 4	444,91	$a\ {}^2D_{3/2} - 23^0$
90,58	K. 3	381,02	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 44$
93,59	K. 4	353,26	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 46$, $x\ {}^4D^0_{3/2} - 47$
94,95	K. 2	340,78	$x\ {}^4D^0_{1/2} - 49$
96,18	K. 5	329,44	$a\ {}^4F_{5/2} - 34^0$
96,88	K. 5 V *E*	323,02	$a\ {}^4P_{3/2} - 33^0$, $x\ {}^4F^0_{3/2} - 43$
98,34	K. 3	309,57	$a\ {}^4F_{7/2} - 37^0$
3300,96	K. 1	285,57	$a\ {}^4P_{3/2} - 32^0$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3301,90	K. 2	30276,91	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 42$
02,47	B. 2	271,72	$a\ {}^4P_{1/2} - 30^0$
03,22	K. 3	264,78	$x\ {}^4F^0_{3/2} - 41$
06,63	K. 5	233,62	$a\ {}^4F_{7/2} - 36^0$
10,88	K. 4	194,79	$a\ {}^2D_{5/2} - 24^0$
11,46	Ki. 12	189,51	$a\ {}^4P_{1/2} - 29^0$
11,50	K. 5 *E*	189,18	$a\ {}^4F_{7/2} - 35^0$
12,41	B. 5	180,82	$a\ {}^4P_{1/2} - 28^0$
21,24	B. 1	100,63	$a\ {}^4F_{5/2} - 33^0$
25,33	K. 3 V *E*	063,58	$a\ {}^4F_{5/2} - 32^0$, $x\ {}^4D^0_{1/2} - 43$
29,67	B. 1	024,38	$a\ {}^2D_{5/2} - 23^0$
30,48	K. 4	017,09	$a\ {}^2D_{3/2} - 18^0$
31,79	K. 3	005,28	$a\ {}^4F_{7/2} - 34^0$
33,03	K. 5	29994,10	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 45$
34,28	K. 3	982,91	$a\ {}^4P_{1/2} - 25^0$
52,98	K. 3	815,68	$a\ {}^4P_{3/2} - 29^0$
54,52	K. 2	802,03	$a\ {}^4F_{3/2} - 31^0$
57,21	K. 7 V *E*	778,10	$a\ {}^2D_{5/2} - 20^0$
58,49	K. 3	766,74	$a\ {}^4F_{3/2} - 30^0$
61,98	B. 4	735,84	$a\ {}^4P_{1/2} - 21^0$
64,82	K. 4	710,79	$a\ {}^4F_{5/2} - 31^0$
65,83	K. 3 *E*	701,87	$a\ {}^4F_{3/2} - 26^0$
68,69	K. 5	676,63	$a\ {}^2D_{5/2} - 19^0$
68,99	K. 4	675,77	$a\ {}^4F_{3/2} - 28^0$ $a\ {}^4F_{5/2} - 30^0$
71,06	Ki. 8 I	655,76	$a\ {}^4F_{3/2} - 27^0$
72,75	B. 6	640,96	$a\ {}^4F_{9/2} - 34^0$
76,50	B. 3	608,01	$a\ {}^4P_{3/2} - 25^0$, $x\ {}^4F^0_{5/2} - 45$
77,13	K. 7 V *E*	602,51	$a\ {}^4P_{3/2} - 24^0$
77,77	K. 2	596,84	$a\ {}^2D_{5/2} - 18^0$
78,19	K. 3	593,22	$a\ {}^4F_{5/2} - 29^0$
79,17	K. 5 V *E*	584,58	$a\ {}^4F_{5/2} - 28^0$
81,49	K. 4	564,32	$a\ {}^4F_{5/2} - 27^0$
91,03	B. 3	481,16	$a\ {}^4F_{5/2} - 26^0$
92,78	K. 2	465,94	$a\ {}^4P_{5/2} - 33^0$
93,59	Ki. 12 I	458,94	$a\ {}^4P_{1/2} - 19^0$
96,72	K. 3	431,73	$a\ {}^4P_{3/2} - 23^0$
97,07	K. 3	428,68	$a\ {}^4P_{5/2} - 32^0$
3403,18	B. 1	375,85	$a\ {}^4F_{9/2} - 32^0$
04,42	K. 2	365,16	$a\ {}^4P_{3/2} - 22^0$
04,91	K. 6	360,96	$a\ {}^4P_{3/2} - 21^0$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3405,98	K. 7 V *E*	29351,74	$a\ {}^4F_{7/2} - 30^0$
11,83	K. 4	301,39	$a\ {}^4F_{3/2} - 23^0$
15,62	K. 4	268,93	$a\ {}^4F_{7/2} - 29^0$
16,57	K. 5	260,79	$a\ {}^4F_{7/2} - 28^0$
18,93	K. 4	240,60	$a\ {}^4F_{7/2} - 27^0$
19,63	B. 1	234,56	$a\ {}^4F_{3/2} - 22^0$
20,18	K. 5	229,92	$a\ {}^4F_{3/2} - 21^0$
22,49	K. 3	210,17	$a\ {}^4F_{5/2} - 23^0$
25,31	K. 4	186,07	$a\ {}^4P_{3/2} - 20^0$
28,70	K. 3	157,26	$a\ {}^4F_{7/2} - 26^0$
29,17	B. 1	153,26	$a\ {}^4P_{1/2} - 17^0$
30,32	K. 6	143,52	$a\ {}^4F_{5/2} - 22^0$
30,84	K. 5	139,02	$a\ {}^4F_{5/2} - 21^0$
40,63	B. 6	056,15	$a\ {}^4F_{7/2} - 24^0$
42,38	K. 7 V *E*	041,35	$a\ {}^4P_{5/2} - 30^0$
46,72	K. 5	004,78	$a\ {}^4P_{3/2} - 18^0$
51,56	K. 3	28964,12	$a\ {}^4F_{5/2} - 20^0$
52,89	B. 2	953,02	$a\ {}^4F_{3/2} - 19^0$
53,24	K. 3	950,02	$a\ {}^4P_{5/2} - 28^0$
58,61	B. 5	905,16	$a\ {}^4F_{9/2} - 29^0$
60,96	B. 5	885,45	$a\ {}^4F_{7/2} - 23^0$
62,44	Ki. 12	873,15	$a\ {}^4F_{3/2} - 18^0$
63,76	K. 5	862,10	$a\ {}^4F_{5/2} - 19^0$
68,89	K. 4	819,45	$a\ {}^4F_{7/2} - 22^0$
69,40	K. 3	815,20	$a\ {}^4F_{7/2} - 21^0$
72,02	K. 4	793,46	$a\ {}^4F_{9/2} - 26^0$
72,52	B. 5	789,29	$x\ {}^4F^0_{5/2} - 44$
73,80	K. 3	778,68	$a\ {}^4P_{3/2} - 17^0$
77,05	B. 2	751,80	$a\ {}^4P_{5/2} - 25^0$
81,16	K. 3	717,90	$a\ {}^2D_{3/2} - 13^0$
85,06	K. 8 IV *E*	685,73	$x\ {}^4F^0_{5/2} - 42$
85,73	B. 4	680,26	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4D^0_{7/2}$
89,66	K. 5	647,89	$a\ {}^4F_{3/2} - 17^0$
90,26	Ki. 10 II	642,96	$a\ {}^4F_{3/2} - 16^0$
90,58	K. 6	640,35	$a\ {}^4F_{7/2} - 20^0$
96,44	Ki. 5 II	592,34	$x\ {}^4D^0_{3/2} - 44$
99,10	B. 6	570,67	$a\ {}^4P_{1/2} - 14^0$
3500,83	K. 3	556,48	$a\ {}^4F_{5/2} - 17^0$
01,46	K. 6 V *E*	551,39	$a\ {}^4F_{5/2} - 16^0$
06,73	K. 3	508,50	$a\ {}^4P_{5/2} - 22^0$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3510,68	K. 5	28476,36	$x\ {}^4D^0_{5/2} - 41$
13,83	B. 5	450,90	$a\ {}^4F_{9/2} - 21^0$
19,73	K. 3	403,22	$x\ {}^4D^0_{7/2} - 44$
32,87	K. 3	297,53	$a\ {}^4D_{5/2} - 13^0$
40,35	B. 2	237,77	$a\ {}^4D_{5/2} - 12^0$
41,65	K. 3	227,41	$a\ {}^4F_{7/2} - 16^0$
45,60	K. 3	195,96	$a\ {}^4P_{3/2} - 14^0$
51,65	K. 4	147,91	$a\ {}^4P_{5/2} - 18^0$
60,80	K. 8 V *E*	075,63	$a\ {}^4F_{3/2} - 15^0$
62,09	K. 3	065,42	$a\ {}^4F_{3/2} - 14^0$
72,42	K. 4	27984,26	$a\ {}^4F_{5/2} - 15$
73,70	K. 4	974,24	$a\ {}^4F_{5/2} - 14$
75,66	K. 3	958,90	$a\ {}^4P_{1/2} - 10$
77,45	K. 8 V *E*	944,95	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4D^0_{7/2}$
87,64	K. 4	865,56	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4D^0_{7/2}$
3604,64	K. 1	734,15	$a\ {}^2D_{3/2} - 5^0$
16,20	K. 4	645,45	$a\ {}^4P_{3/2} - 12^0$
19,40	K. 3	621,08	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4D^0_{7/2}$
21,16	K. 3	607,56	$a\ {}^2D_{3/2} - 4^0$
25,55	K. 2	574,19	$a\ {}^4F_{3/2} - 13^0$
29,80	K. 3	541,91	$a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4D^0_{7/2}$
31,19	K. 6 V *E*	531,35	$a\ {}^4P_{3/2} - 9^0$
33,39	K. 3	514,70	$a\ {}^4F_{3/2} - 12^0$
35,92	K. 7	495,58	$a\ {}^4F_{3/2} - 11^0$
37,57	K. 2	483,06	$a\ {}^4F_{5/2} - 13^0$
41,55	K. 3	453,03	$a\ {}^4F_{3/2} - 10^0$
45,45	K. 4	423,66	$a\ {}^4P_{1/2} - 7^0$, $a\ {}^4F_{5/2} - 12^0$
47,94	K. 9	404,93	$a\ {}^4F_{5/2} - 11^0$
48,57	B. 5	400,21	$a\ {}^4F_{3/2} - 9^0$
53,67	K. 7 IV *E*	361,98	$a\ {}^4F_{5/2} - 10^0$
55,35	K. 2	349,42	$a\ {}^4P_{5/2} - 15^0$
56,75	K. 3	333,91	$a\ {}^4P_{5/2} - 14^0$
60,15	K. 4	313,54	$a\ {}^2D_{5/2} - 5^0$
60,64	K. 7 IV *E*	309,88	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^4D^0_{7/2}$
60,72	B. 4	309,26	$a\ {}^4F_{5/2} - 9^0$
61,91	K. 2	300,41	$a\ {}^4F_{3/2} - r\ {}^4D^0_{5/2}$
67,75	EH. 1	256,94	$a\ {}^4F_{9/2} - z\ {}^4D^0_{7/2}$
70,52	K. 3	236,40	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4F^0_{7/2}$
74,14	K. 3	209,56	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4D^0_{5/2}$
77,18	K. 2	187,04	$a\ {}^2D_{5/2} - 4^0$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3680,86	K. 3	27159,67	$a\ {}^2D_{5/2} - 3^0$, $a\ {}^4F_{7/2} - 13^0$
94,91	K. 5 V *E*	056,59	$a\ {}^4F_{3/2} - 8^0$
95,96	K. 3	048,92	$a\ {}^4P_{3/2} - 7^0$
98,37	K. 4	031,28	$a\ {}^4P_{3/2} - 6^0$
3704,65	K. 2	26985,42	$a\ {}^4F_{7/2} - 9^0$
06,86	Ki. 4 II	969,34	$a\ {}^4P_{1/2} - 4^0$
07,40	K. 4	965,47	$a\ {}^4F_{5/2} - 8^0$
10,69	K. 2	941,56	$a\ {}^4P_{1/2} - 3^0$
13,99	K. 3	917,60	$a\ {}^4F_{3/2} - 7^0$
16,37	K. 9 IV *E*	900,39	$a\ {}^4F_{3/2} - 6^0$
18,38	K. 6 V *E*	885,84	$a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4D^0_{3/2}$
24,23	Ki. 3 II	843,57	$a\ {}^2D_{3/2} - r\ {}^4D^0_{3/2}$
26,56	K. 2	826,81	$a\ {}^4F_{5/2} - 7^0$
28,18	K. 4	815,16	$a\ {}^2D_{3/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
29,00	K. 3	809,26	$a\ {}^4F_{5/2} - 6^0$
31,87	K. 4	788,60	$a\ {}^4P_{5/2} - 12^0$
37,53	K. 3	748,07	$a\ {}^2D_{3/2} - r\ {}^4D^0_{1/2}$
41,72	K. 3	718,10	$a\ {}^2D_{3/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
52,45	K. 2	641,74	$a\ {}^4F_{7/2} - 8^0$
59,15	K. 2	594,25	$a\ {}^4P_{3/2} - 4^0$
59,75	K. 4	589,96	$a\ {}^4F_{3/2} - 5^0$
62,98	K. 5	567,18	$a\ {}^4P_{3/2} - 3^0$
72,65	K. 4	499,07	$a\ {}^4F_{5/2} - 5^0$
77,67	K. 2	463,87	$a\ {}^4F_{3/2} - 4^0$
81,62	K. 8 IV *E*	436,21	$a\ {}^2D_{3/2} - s\ {}^4P^0_{1/2}$, $a\ {}^4F_{3/2} - 3^0$
83,57	K. 5	422,58	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4D^0_{3/2}$, $a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4F^0_{7/2}$
87,57	K. 4	394,70	$a\ {}^2D_{5/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
88,75	K. 7 IV *E*	886,43	$a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4F^0_{9/2}$
94,69	K. 4	345,20	$a\ {}^4F_{5/2} - 3^0$
3801,53	K. 10 IV *E*	297,79	$a\ {}^2D_{5/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
03,10	K. 8 IV *E*	286,92	$a\ {}^2D_{5/2} - 1^0$
15,01	K. 3	204,83	$a\ {}^4P_{1/2} - r\ {}^4D^0_{3/2}$
20,00	K. 3	170,59	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4F^0_{5/2}$
30,56	K. 4	098,49	$a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4F^0_{7/2}$
34,78	K. 3	069,75	$a\ {}^4P_{1/2} - 1^0$
37,21	K. 3	053,26	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4G^0_{7/2}$
41,75	B. 3	022,46	$a\ {}^4F_{9/2} - r\ {}^4F^0_{9/2}$
48,60	K. 9 IV *E*	25976,13	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^4D^0_{5/2}$
68,14	K. 4	844,93	$a\ {}^2D_{3/2} - r\ {}^4F^0_{3/2}$, $a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^4D^0_{5/2}$
69,60	B. 3	835,17	$a\ {}^2D_{3/2} - r\ {}^4G^0_{5/2}$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3875,04	K. 6	25798,88	$a\ {}^4P_{1/2} - s\ {}^4P^0_{1/2}$
81,88	K. 4	753,46	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4D^0_{5/2}$
84,21	K. 3	738,01	$a\ {}^4P_{5/2} - 4^0$
84,58	B. 2	735,53	$a\ {}^4P_{3/2} - r\ {}^4D^0_{1/2}$
84,75	K. 1	734,42	$a\ {}^4F_{9/2} - r\ {}^4F^0_{7/2}$
88,39	K. 4	710,31	$a\ {}^4P_{5/2} - 3^0$
89,01	B. 4	706,19	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4P^0_{3/2}$
89,99	K. 8 IV *E*	699,73	$a\ {}^4F_{3/2} - r\ {}^4D^0_{3/2}$
90,76	K. 5	694,69	$a\ {}^4P_{3/2} - 1^0$
94,30	K. 1	671,32	$a\ {}^4F_{3/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
3903,85	B. 6	608,51	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4D^0_{3/2}$
04,35	K. 5	605,24	$a\ {}^4F_{3/2} - 2^0$
04,58	K. 2	603,70	$a\ {}^4F_{3/2} - r\ {}^4D^0_{1/2}$
08,10	K. 3	580,66	$a\ {}^4F_{5/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
08,55	K. 6 IV *E*	577,75	$a\ {}^4P_{3/2} - r\ {}^4F^0_{5/2}$
09,05	K. 2	574,48	$a\ {}^2D_{3/2} - y\ {}^2P^0_{3/2}$, $a\ {}^4F_{3/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
13,43	K. 9 IV *E*	552,33	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^4D^0_{3/2}$
16,15	K. 6	528,11	$a\ {}^2D_{5/2} - t\ {}^2G^0_{7/2}$
18,28	K. 8 IV *E*	514,21	$a\ {}^4F_{5/2} - 2^0$
23,11	K. 6 V *E*	480,33	$a\ {}^4E_{5/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
24,65	K. 7 IV *E*	472,79	$a\ {}^4F_{5/2} - 1^0$
26,09	Ki. 8	463,44	$a\ {}^4P_{1/2} - z\ {}^4D^0_{1/2}$
28,73	EH. 1	446,34	$a\ {}^4F_{3/2} - r\ {}^4F^0_{5/2}$
31,37	K. 6 IV *E*	429,24	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4D^0_{5/2}$
32,15	K. 4	424,23	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4F^0_{3/2}$, $a\ {}^4P_{3/2} - s\ {}^4P^0_{1/2}$
33,72	K. 10 IV *E*	414,04	$a\ {}^2D_{5/2} - r\ {}^4G^0_{5/2}$
38,09	K. 7	385,88	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^2P^0_{3/2}$
40,34	K. 9 IV *E*	371,36	$a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4G^0_{9/2}$
42,16	K. 8 IV *E*	359,68	$a\ {}^2D_{3/2} - v\ {}^2P^0_{3/2}$
42,75	K. 10 V *E*	355,85	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4F^0_{5/2}$
43,00	K. 3	354,24	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^4P^0_{5/2}$
46,71	K. 3	330,44	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4D^0_{5/2}$
50,81	K. 2	304,12	$a\ {}^4P_{1/2} - z\ {}^4P^0_{1/2}$
52,57	K. 9 IV *E*	292,88	$a\ {}^4E_{3/2} - s\ {}^4P^0_{1/2}$
53,66	K. 5	285,88	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^4P^0_{5/2}$
58,26	K. 6	256,50	$a\ {}^4F_{7/2} - s\ {}^4P^0_{5/2}$
60,90	K. 7 IV *E*	239,57	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4G^0_{7/2}$
77,80	K. 4	132,44	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4P^0_{5/2}$
84,68	K. 8 V *E*	089,05	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^4D^0_{1/2}$, $a\ {}^4F_{9/2} - r\ {}^4G^0_{11/2}$
93,19	K. 2	035,57	$a\ {}^2D_{5/2} - y\ {}^2D^0_{5/2}$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
3993,82	K. 9 V *E*	25031,64	$a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4F^0_{5/2}$
97,71	K. 4	007,26	$a\ {}^4F_{9/2} - r\ {}^4G^0_{9/2}$
99,23	K. 10 IV *E*	24997,74	$a\ {}^2D_{3/2} - y\ {}^2P^0_{1/2}$
4005,64	K. 6	957,80	$a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^4D^0_{1/2}$
07,58	K. 5	945,68	$a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^4P^0_{3/2}$, $a\ {}^4P_{5/2} - s\ {}^4P^0_{3/2}$
08,66	K. 2	938,97	$a\ {}^2D_{5/2} - v\ {}^2P^0_{3/2}$
09,09	K. 3	936,31	$a\ {}^4P_{1/2} - y\ {}^2P^0_{3/2}$
10,13	K. 3	929,82	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^4P^0_{1/2}$
12,38	K. 10 IV *E*	915,83	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4P^0_{3/2}$, $a\ {}^4F_{7/2} - r\ {}^4G^0_{7/2}$
22,27	K. 5	854,56	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4P^0_{3/2}$
25,88	K. 2	832,28	$a\ {}^4P_{3/2} - r\ {}^4F^0_{3/2}$
27,64	K. 2	821,47	$a\ {}^4P_{3/2} - r\ {}^4G^0_{3/2}$
28,20	K. 2	817,98	$a\ {}^4P_{1/2} - y\ {}^2D^0_{3/2}$
29,75	EH. 1	808,45	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4P^0_{3/2}$
30,16	K. 4	805,90	$a\ {}^2D_{5/2} - y\ {}^2F^0_{7/2}$
31,34	K. 7 IV *E*	798,69	$a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^4P^0_{1/2}$
39,25	EH. 2	750,11	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^2F^0_{7/2}$
40,76	K. 9 IV *E*	740,86	$a\ {}^2D_{3/2} - v\ {}^2P^0_{1/2}$
44,06	Ki. 6	720,66	$a\ {}^4P_{5/2} - r\ {}^4F^0_{5/2}$
45,23	K. 4	713,53	$a\ {}^4F_{5/2} - t\ {}^2G^0_{7/2}$
47,28	K. 4	701,02	$a\ {}^4F_{3/2} - r\ {}^4F^0_{3/2}$
49,03	K. 3	690,31	$a\ {}^4F_{3/2} - r\ {}^4G^0_{3/2}$
62,23	K. 5 V *E*	610,10	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4F^0_{3/2}$
62,95	K. 2	605,74	$a\ {}^4P_{5/2} - r\ {}^4G^0_{7/2}$
63,99	Ki. 10	599,45	$a\ {}^4F_{5/2} - r\ {}^4G^0_{5/2}$
70,10	K. 2 V *E*	562,53	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^4P^0_{3/2}$
71,85	B. 6 IV *E*	551,95	$a\ {}^4F_{9/2} - r\ {}^4G^0_{7/2}$
73,49	K. 9 IV *E*	542,10	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^2D^0_{5/2}$
79,68	K. 4	504,82	$a\ {}^2D_{3/2} - y\ {}^2F^0_{5/2}$
81,22	K. 9 V *E*	495,56	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^4P^0_{3/2}$
85,25	K. 7 V *E*	471,45	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4P^0_{5/2}$
86,44	K. 3	464,29	$a\ {}^4F_{9/2} - t\ {}^2G^0_{9/2}$
89,85	K. 3	443,88	$a\ {}^4P_{3/2} - y\ {}^2D^0_{3/2}$
91,87	EH. 1	431,83	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^2F^0_{5/2}$
92,09	K. 3	430,52	$a\ {}^4F_{3/2} - y\ {}^2P^0_{3/2}$
98,99	K. 4	389,38	$a\ {}^4F_{7/2} - t\ {}^2G^0_{7/2}$
4101,78	K. 7 V *E*	372,84	$a\ {}^4P_{3/2} - x\ {}^2P^0_{3/2}$
06,14	K. 3	346,95	$a\ {}^4P_{3/2} - v\ {}^2P^0_{3/2}$
07,43	K. 7 V *E*	339,31	$a\ {}^4F_{5/2} - y\ {}^2P^0_{3/2}$
11,93	K. 2	312,67	$a\ {}^4F_{3/2} - y\ {}^2D^0_{3/2}$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
4117,01	K. 5 V *E*	24282,63	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
23,24	K. 5	245,97	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4F^0_{7/2}$
23,88	K. 8 V*E*	242,22	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^2P^0_{3/2}$
27,37	K. 9 IV *E*	221,69	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$, $a\ {}^4F_{5/2} - y\ {}^2D^0_{3/2}$
27,75	K. 6	219,45	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^4P^0_{3/2}$
28,36	K. 4	215,86	$a\ {}^4F_{3/2} - v\ {}^2P^0_{3/2}$
39,44	K. 1	151,09	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^2P^0_{3/2}$
42,39	K. 7 V *E*	133,84	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$
44,49	K. 6	121,64	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
49,94	K. 10 V *E*	089,97	$a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$
50,91	K. 5	084,32	$a\ {}^2D_{5/2} - y\ {}^2F^0_{5/2}$
51,98	K. 8 IV *E*	073,16	$a\ {}^4P_{5/2} - t\ {}^2G^0_{7/2}$
61,17	K. 3	024,94	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4P^0_{1/2}$, $a\ {}^4F_{9/2} - t\ {}^2G^0_{7/2}$
63,53	K. 4	011,35	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^2F^0_{5/2}$
65,61	K. 9 V *E*	23999,37	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$
66,88	K. 6	992,02	$a\ {}^4F_{5/2} - y\ {}^2E^0_{7/2}$
69,88	K. 6 V *E*	974,77	$a\ {}^4P_{5/2} - r\ {}^4F^0_{3/2}$
76,71	K. 5	935,59	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^2F^0_{7/2}$
79,08	K. 2	921,99	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4F^0_{7/2}$
86,60	K. 10 V *E*	879,04	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^2P^0_{1/2}$
89,64	K. 2	861,70	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
91,03	K. 2	853,77	$a\ {}^4F_{3/2} - y\ {}^2P^0_{1/2}$
94,11	Ki. 5	836,29	$a\ {}^4P_{5/2} - x\ {}^4P^0_{7/2}$
96,55	EH. 1	822,41	$a\ {}^4P_{3/2} - z\ {}^2F^0_{5/2}$
98,72	K. 5 V *E*	810,09	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4D^0_{5/2}$
4205,89	K. 2	769,50	$a\ {}^4F_{9/2} - z\ {}^4F^0_{9/2}$
17,59	K. 6 V *E*	703,57	$a\ {}^4P_{5/2} - y\ {}^2P^0_{3/2}$
19,70	K. 2	691,70	$a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^2F^0_{5/2}$
21,63	K. 1	680,89	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4P^0_{3/2}$
22,60	K. 10 IV *E*	675,42	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$
23,88	K. 4	668,25	$a\ {}^4F_{7/2} - y\ {}^2F^0_{7/2}$
27,75	K. 7 V *E*	646,62	$a\ {}^4F_{9/2} - z\ {}^4H^0_{11/2}$
28,30	K. 3	643,54	$a\ {}^4P_{1/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
33,96	K. 2	611,91	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4F^0_{5/2}$, $a\ {}^4F_{7/2} - x\ {}^2F^0_{7/2}$
34,21	K. 2	610,51	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^4F^0_{7/2}$
36,02	K. 4	600,44	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$
38,56	K. 1	586,30	$a\ {}^4P_{5/2} - y\ {}^2D^0_{3/2}$
39,91	K. 9 V *E*	578,80	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^4D^0_{7/2}$
43,76	K. 3 *E*	557,38	$a\ {}^4F_{9/2} - z\ {}^4F^0_{7/2}$
44,56	B. 1	552,96	$a\ {}^2D_{5/2} - z\ {}^4G^0_{5/2}$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
4248,67	K. 8 IV *E*	23530,17	$a\ {}^4P_{3/2} - x\ {}^2D^0_{5/2}$
55,99	K. 4	489,69	$a\ {}^4P_{5/2} - v\ {}^2P^0_{3/2}$
78,87	K. 5	364,12	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^4F^0_{5/2}$
79,33	Ki. 10 II	361,60	$a\ {}^4F_{3/2} - y\ {}^2F^0_{3/2}$
80,14	K. 4	357,16	$a\ {}^4P_{5/2} - y\ {}^2F^0_{7/2}$
88,67	K. 1	310,72	$a\ {}^4F_{7/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
89,46	K. 5	306,45	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
89,93	K. 9 IV *E*	303,85	$a\ {}^4F_{9/2} - y\ {}^2F^0_{7/2}$
90,43	K. 2	301,13	$a\ {}^4P_{5/2} - x\ {}^2F^0_{7/2}$
92,77	K. 4	288,47	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^2F^0_{5/2}$
96,07	K. 6	270,54	$a\ {}^4F_{5/2} - y\ {}^2F^0_{5/2}$
96,38	K. 3	269,11	$a\ {}^4P_{3/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
4300,33	K. 8 IV *E*	247,50	$a\ {}^4F_{9/2} - x\ {}^2F^0_{7/2}$
01,54	Ki. 8 I	240,97	$a\ {}^4P_{1/2} - x\ {}^2P^0_{1/2}$
04,28	K. 3	226,18	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4D^0_{3/2}$
09,74	K. 7 IV *E*	196,74	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^2F^0_{5/2}$
10,70	K. 5	191,58	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^4F^0_{5/2}$
20,73	K. 8 IV *E*	137,77	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$
34,87	K. 3	062,29	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4F^0_{7/2}$
37,78	K. 9 IV *E*	046,83	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^2D^0_{3/2}$, $a\ {}^4P_{5/2} - x\ {}^4P^0_{3/2}$
44,80	K. 3	012,21	$a\ {}^4P_{3/2} - x\ {}^4P^0_{1/2}$
49,79	K. 8 IV *E*	22983,19	$a\ {}^4F_{7/2} - x\ {}^2D^0_{5/2}$
53,12	B. 4	965,60	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^2F^0_{5/2}$
56,75	K. 3	946,46	$a\ {}^4F_{9/2} - x\ {}^4F^0_{9/2}$, $a\ {}^4F_{7/2} - y\ {}^2F^0_{5/2}$
68,89	EH. 2	882,70	$a\ {}^4F_{3/2} - z\ {}^2F^0_{5/2}$
69,24	K. 4	880,86	$a\ {}^4F - x\ {}^2P^0_{1/2}$
70,66	B. 1	873,41	$a\ {}^4F - x\ {}^2E^0_{5/2}$
79,08	EH. 1	829,46	$a\ {}^4F - z\ {}^4G^0_{5/2}$
83,68	B. 2	805,49	$a\ {}^2D - x\ {}^4D^0_{3/2}$
85,21	EH. 1	797,48	$a\ {}^4P - x\ {}^4D^0_{5/2}$
86,37	K. 3	791,50	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^2F^0_{5/2}$
91,67	K. 8 IV *E*	764,02	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4D^0_{7/2}$
96,59	K. 3	738,56	$a\ {}^4F_{7/2} - x\ {}^4F^0_{7/2}$, $a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4G^0_{5/2}$
97,28	K. 2	734,96	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^2P^0_{1/2}$
4410,65	K. 5 V *E*	666,08	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^4D^0_{5/2}$
10,76	K. 4	665,47	$a\ {}^4F_{5/2} - z\ {}^4H^0_{7/2}$
16,62	Ki. 3 II *A*	635,40	$a\ {}^4P_{5/2} - y\ {}^2F^0_{5/2}$
28,44	K. 5	574,99	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4D^0_{5/2}$
49,34	K. 9 V *E*	468,98	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^4F^0_{5/2}$
49,64	K. 3	467,46	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^2F^0_{5/2}$

λ Luft	Beobachter, Intensität	ν vac	Ursprung
4460,21	K. 10 V *E*	22414,19	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4G^0_{5/2}$
67,54	K. 5	377,44	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4F^0_{5/2}$
68,02	K. 2	375,01	$a\ {}^4F_{9/2} - x\ {}^4F^0_{7/2}$
74,70	K. 3	341,61	$a\ {}^4F_{7/2} - z\ {}^4H^0_{7/2}$
86,91	K. 9 V *E*	280,84	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^2D^0_{1/2}$
92,97	K. 2	250,77	$a\ {}^4F_{7/2} - x\ {}^4D^0_{5/2}$
4523,08	K. 8 V *E*	102,69	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^4G^0_{5/2}$
27,35	K. 9 V *E*	081,78	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^4D^0_{3/2}$
28,48	K. 8 V *E*	076,28	$a\ {}^4F_{9/2} - x\ {}^4D^0_{7/2}$
33,21	EH. 1	053,27	$a\ {}^4F_{7/2} - x\ {}^4F^0_{5/2}$
37,88	K. 3	030,57	$a\ {}^4P_{5/2} - z\ {}^4H^0_{7/2}$
39,76	K. 9 IV *E*	021,46	$a\ {}^2D_{3/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
46,07	K. 3	21990,89	$a\ {}^4F_{5/2} - x\ {}^4D^0_{5/2}$
48,89	Ki. 25 I	977,25	$a\ {}^4F_{9/2} - z\ {}^4H^0_{7/2}$
53,06	Ki. 12 I	957,12	$z^0 - b\ {}^2D^0_{5/2}$
65,85	EH. 4 V *E*	895,61	$z\ {}^2F^0_{5/2} - 68$
91,45	EH. 1	773,53	$z^0 - 67$
4628,16	EH. 10 V *E*	600,83	$a\ {}^2D_{5/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
55,21	B. 1	475,31	$y^0 - b\ {}^2D_{5/2}$
75,31	EH. 1	382,99	$a\ {}^4P_{1/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
95,37	B. 2	291,63	$z\ {}^2F^0_{5/2} - 67$
4700,62	EH. 1	267,86	$a\ {}^4P_{3/2} - x\ {}^4D^0_{1/2}$
29,63	B. 2	137,41	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^4D^0_{1/2}$
58,52	EH. 1 II	009,08	$a\ {}^4P_{3/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
88,41	EH. 1	20877,94	$a\ {}^4F_{3/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
4808,57	EH. 1	790,40	$z\ {}^2F^0_{5/2} - 66$
4960,88	EH. 1	152,10	$a\ {}^4P_{5/2} - x\ {}^4F^0_{3/2}$
5181,91	EH. 1	19292,55	$y^0 - b\ {}^2D_{3/2}$
5653,51	Ks. 1	17683,23	$z^0 - 65$
5811,83	Ks. 1	201,53	$y^0 - 65$

Abschließend möchte ich Herrn Dr. Sommer für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine vielen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Zur Theorie der Kernmassen.

Von **C. F. v. Weizsäcker** in Leipzig.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1935.)

§ 1. Problemstellung. § 2. Erweiterung der Thomas-Fermi-Methode. § 3. Numerische Auswertung (gemeinsam mit F. S. Wang). § 4. Die Auszeichnung gerader Teilchenzahlen. § 5. Halbempirische Darstellung der Massendefekte. § 6. Zusammenfassung.

§ 1. Problemstellung.

Es ist heute sehr wahrscheinlich geworden, daß Protonen und Neutronen die einzigen elementaren Bausteine der Kerne sind. Da die Ruhenergien dieser Teilchen groß sind gegen die Bindungsenergien der Kerne, sollte man ihre Bewegung im Kern in erster Näherung nach der unrelativistischen Quantenmechanik beschreiben können[1]). Wenn die Kräfte zwischen den Elementarteilchen bekannt wären, müßte es also im Prinzip möglich sein, die Bindungsenergien, d. h. die Massendefekte aller Atomkerne zu berechnen. Da die Versuche, diese Kräfte direkt theoretisch zu bestimmen[2]), noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt haben, sind wir vorläufig auf den umgekehrten Weg angewiesen: auf die Ableitung der Kernkräfte aus den empirisch bekannten Massendefekten.

Die Massendefekte der leichtesten Kerne sind heute aus den Energiebilanzen von Zertrümmerungsprozessen sehr genau bekannt[3]). Mit etwas geringerer Genauigkeit umfassen die massenspektroskopischen Messungen von Aston und Bainbridge[4]) Elemente aus dem ganzen periodischen System. Ergänzt werden diese Angaben durch die oberen Schranken für die Bindungsenergien[5]), die sich aus dem Zerfall oder der Nichtexistenz gewisser Kerne gewinnen lassen: z. B. muß das radioaktive Isotop N_7^{13} jedenfalls eine geringere Bindungsenergie haben als C_6^{13}, da es spontan in diesen Kern zerfällt. Das Erfahrungsmaterial zeigt im wesentlichen die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932 (I); **78**, 156, 1932 (II); **80**, 587, 1933 (III); Rapport du VIIme Congrès Solvay, Paris 1934, S. 289 (Solvay-Bericht); Zeeman-Festschrift, Haag 1935, S. 108. — [2]) I. Tamm, D. Ivanenko, Nature **133**, 981, 1934; W. Heisenberg, Zeeman-Festschrift. — [3]) M. L. E. Oliphant, A. R. Kempton u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 406, 1935; H. Bethe, Phys. Rev. **47**, 640, 1935. — [4]) Quantitative Daten bei F. W. Aston, Mass Spectra and Isotopes. London 1933; vgl. auch Nature **135**, 541, 1935. — [5]) Unter Bindungsenergie ist im folgenden stets eine positive Größe verstanden. Größerer Bindungsenergie entspricht also geringerer Energieinhalt, tiefere Lage des Grundterms.

1. Die Massendefekte der leichtesten Kerne (H_1^2, H_1^3, He_2^3, He_2^4) nehmen außerordentlich rasch mit der Teilchenzahl zu.

2. Die Massendefekte aller schwereren Kerne wachsen ungefähr linear mit der Teilchenzahl.

3. Die Packungsanteile (Massendefekte pro Teilchen) der leichteren Kerne (etwa bis Fe) sind nicht streng konstant, sondern nehmen weiter langsam zu.

4. Die Packungsanteile der schwereren Kerne nehmen nach nahezu konstantem Verlauf wieder langsam ab.

5. Kerne mit geraden Protonen- und Neutronenanzahlen sind durchweg etwas stärker gebunden als Kerne mit ungeraden Anzahlen.

Die Möglichkeit einer Erklärung der ersten Tatsache durch eine spezielle Wahl des Kraftansatzes hat Wigner[1]) gezeigt. Hand in Hand mit der Zunahme des Packungsanteils geht nach ihm eine Zunahme der Teilchendichte im Kern. Dagegen deutet der Verlauf der Kernradien schwererer Kerne auf ein Konstantbleiben der Dichte hin. Dies, verbunden mit der zweiten Tatsache, beschrieb zuerst Gamow[2]) phänomenologisch durch sein „Tröpfchenmodell". Nach Majorana[3]) folgt dieses Verhalten aus der Annahme einer Austauschkraft zwischen Protonen und Neutronen, wenn das Vorzeichen des Austauschpotentials so gewählt wird, daß die Kräfte sich absättigen. Die Teilchen im Kern verhalten sich dann genau wie Moleküle in einer Flüssigkeit: die Dichte ist konstant und die Bindungsenergie bei gegebenem Mischungsverhältnis der beiden Teilchensorten proportional zur Teilchenzahl. Heisenberg[4]) hat eine Darstellung des Verlaufs der Massendefekte auf Grund dieser Vorstellung gegeben, die später von Wick[5]) durch Berücksichtigung der Kernradien verbessert wurde. Das Kraftgesetz zwischen Proton und Neutron, das aus diesen Untersuchungen folgt, stimmt jedoch nicht mit dem von Wigner gefundenen Gesetz überein.

Die dritte Tatsache wurde von Heisenberg[4]) formal dargestellt durch die Annahme eines progressiven Schlechterwerdens der Approximation von Majorana bei Verminderung der Teilchenzahl im Kern. Wick (l. c.) hat darauf hingewiesen, daß diese Tatsache noch im Rahmen des Tröpfchenmodells durch die Annahme einer Oberflächenspannung der Kerne dargestellt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird das Vorhandensein und die Größe dieser Oberflächenspannung durch eine Erweiterung der von

---

[1]) E. Wigner, Phys. Rev. **43**, 252, 1933; vgl. auch E. Feenberg, ebenda **47**, 850, 1935. — [2]) G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 632, 1930. — [3]) E. Majorana, ZS. f. Phys. **82**, 137, 1933. — [4]) Solvay-Bericht. — [5]) G. C. Wick, Nuovo Cimento **11**, Nr. 4, 1934.

Majorana verwendeten Thomas-Fermi-Methode direkt aus dem Kraftgesetz abgeleitet (§ 2). Die Ergebnisse von Wick über das Kraftgesetz müssen danach revidiert werden (§ 3). Übereinstimmung mit Wigner läßt sich aber auch durch diese Verbesserung der Methode nicht erreichen[1]). Die gewonnene einheitliche Darstellung der Massendefekte (§ 5) kann daher nur als phänomenologische Theorie betrachtet werden.

Die vierte Tatsache läßt sich, wie schon Gamow bei der Aufstellung des Tröpfchenmodells vermutet hatte, durch die Coulombsche Abstoßung der Protonen erklären. Beim Versuch, sie quantitativ zu beschreiben, lassen sich einige Schlüsse auf den Gang der Kernradien mit Ordnungszahl und Atomgewicht ziehen (§ 5).

Die fünfte Tatsache wurde von Heisenberg (l. c., I, II) mit der Bildung abgeschlossener Schalen im Kern in Zusammenhang gebracht. Diese Vorstellung bewährt sich bei der quantitativen Darstellung der Massen der leichten Kerne (§ 4 und 5). Es erscheint insbesondere unnötig, zur Erklärung des Phänomens Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen einzuführen.

§ 2. Erweiterung der Thomas-Fermi-Methode.

Daß nach Majorana die Dichte im Kern räumlich konstant ist, rührt mathematisch davon her, daß in der von ihm benutzten Näherung der Thomas-Fermi-Methode nicht nur die gesamte Energie des Kerns eine Funktion des *Verlaufs* der Teilchendichten ist, sondern auch die Energiedichte in jedem Punkt formal als Funktion der Teilchendichte an eben diesem Punkt allein geschrieben werden kann. Für die kinetische Energie folgt dies aus dem Ansatz von Thomas und Fermi: $E_{\text{kin}} = \text{const} \cdot \varrho^{5/3}$. Für die potentielle Energie ist es eine Eigenschaft der Austauschkräfte: An die Stelle des üblichen Ausdruckes

$$E_{\text{pot}} = \int \mathrm{d}\,\mathfrak{r} \int \mathrm{d}\,\mathfrak{r}'\, \varrho_P(\mathfrak{r})\, V(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\, \varrho_N(\mathfrak{r}') \tag{1}$$

tritt hier

$$E_{\text{pot}} = \int \mathrm{d}\,\mathfrak{r} \int \mathrm{d}\,\mathfrak{r}'\, \varrho_P^*(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\, J(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\, \varrho_N(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'). \tag{2}$$

Dabei ist J das dem Potential V entsprechende „Austauschintegral", das die Abhängigkeit der Austauschenergie vom Abstand zwischen Proton und Neutron angibt, und $\varrho_P(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ bzw. $\varrho_N(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ ist die Diracsche gemischte Dichte der Protonen bzw. Neutronen:

$$\varrho_P(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \sum_n \psi_n^*(\mathfrak{r})\, \psi_n(\mathfrak{r}') \tag{3}$$

[1]) Vgl. dazu W. Heisenberg, ZS. f. Phys., **96**, 1935.

(n = alle besetzten Zustände). Wenn viele Zustände besetzt sind (d. h. für große Dichten), ist die gemischte Dichte nahezu die δ-Funktion des Abstandes $|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|$, und dann reduziert sich das Doppelintegral (2) auf ein einfaches Integral über eine bestimmte Funktion der Dichten $\varrho_P(\mathfrak{r})$ und $\varrho_N(\mathfrak{r})$. Dasselbe gilt auch noch, wenn die Dichten klein sind, aber in Abständen, in denen $J(r)$ gegen Null abfällt, nicht merklich variieren. Ist eine dieser Voraussetzungen erfüllt, so hängt die Energiedichte an einem Punkt nicht mehr von den Dichten an anderen Punkten ab; d. h. keine Stelle im Kern ist vor der anderen energetisch ausgezeichnet und die Dichte ist konstant.

Dieses Modell ist aber im Grunde nur für unendlich große Kerne konsequent. Bei den wirklichen Kernen, die nur eine endliche Zahl von Teilchen enthalten, müßte man in diesem Modell annehmen, daß die Dichte an der Oberfläche unstetig zu Null wird, und daraus entstehen zwei Fehler der Methode. Erstens wird die Berechnung der potentiellen Energie falsch für Teilchen, die sich zu nahe an der Oberfläche befinden. Man darf hier nicht mehr annehmen, daß die Dichte innerhalb der Reichweite der Kräfte konstant sei; die Gesamtmenge der Materie, die sich im Wirkungsbereich der anziehenden Kräfte befindet, ist gegen das Kerninnere vermindert, und die Teilchen befinden sich daher unter einem geringeren Anziehungspotential als im Kerninnern. Genau wie bei makroskopischen Flüssigkeitströpfchen ergibt sich daraus eine zur Oberfläche des Kerns proportionale Abnahme der Bindungsenergie: eine Oberflächenspannung.

Zweitens ist aber ein unendlich steiler Abfall der Dichte am Kernrand wegen der Unbestimmtheitsrelation unmöglich. Denn ein unendlich steiler Abfall der Eigenfunktionen an dieser Stelle würde nach der Gleichung

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2M} |\operatorname{grad} \psi|^2$$

eine unendlich große kinetische Energie zur Folge haben. Der Abfall der Dichte kann daher nicht auf einer kürzeren Strecke als $\hbar / \sqrt{2 M \bar{E}_{\text{kin}}}$ stattfinden, wenn $\bar{E}_{\text{kin}}$ die mittlere kinetische Energie der Teilchen im Kern bedeutet. In der Thomas-Fermi-Methode kann dieser Effekt berücksichtigt werden, wenn man zum üblichen Energieausdruck ein Glied hinzufügt, das die Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Steilheit des Dichteabfalls angibt. Bestimmt man in dieser erweiterten Theorie den Dichteverlauf wieder durch die Bedingung, daß die Gesamtenergie ein Minimum werden solle, so wird die Dichte an der Oberfläche stetig gegen Null gehen.

Der Unterschied der aus der neuen Methode abgeleiteten Bindungsenergie des Kerns gegen die nach Majorana berechnete tritt für hinreichend große Kerne wieder als Oberflächenspannung in Erscheinung.

Die beiden Oberflächenspannungen werden sich in ihrer Größenordnung etwa zueinander verhalten wie die Dicken der Oberflächenschichten, in denen die Berechnung der potentiellen bzw. der kinetischen Energie nach der Methode von Majorana versagt. Die Rechnungen von § 3 werden zeigen, daß der eben genannte quantenmechanische Effekt bei nicht zu extremen Annahmen über das Kraftgesetz zu einer Abfallsbreite der Dichte führt, die etwa um den Faktor 1,5 größer ist als die Abfallsbreite des Austauschpotentials. Außerdem nähert sich eben in dem Maße, in dem höhere kinetische Energien vorkommen, die gemischte Dichte der Gestalt einer δ-Funktion (ihre Breite ist, wie man leicht sieht, auch von der Größenordnung $\hbar/\sqrt{2\,M\,E_{\text{kin}}}$). Die „kinetische Oberflächenspannung" kann also selbst dann nicht wesentlich kleiner werden als die potentielle, wenn der Abfall des Potentials sehr langsam ist gegen den Abfall der Dichte am Kernrand. Es erscheint daher berechtigt, sie zunächst allein zu berücksichtigen. Die nachträgliche Hinzufügung der „potentiellen Oberflächenspannung" als Korrektur höherer Ordnung wurde wegen der grundsätzlichen Ungenauigkeit der Thomas-Fermi-Methode unterlassen.

Die Abhängigkeit der kinetischen Energie von der räumlichen Ableitung der Dichte soll nun folgendermaßen berücksichtigt werden: Die Thomas-Fermi-Methode beruht darauf, gewisse sehr einfache Eigenfunktionen anzusetzen, die zu einer vorgegebenen Dichte gehören, und aus diesen nach den Gesetzen der Quantenmechanik die Energie zu berechnen. Normalerweise betrachtet man die Dichte in einem kleinen Volumen als konstant und setzt die Eigenfunktionen als ebene Wellen an; die verschiedenen Raumpunkte unterscheiden sich dann nur dadurch, daß in ihnen verschiedene Anzahlen von Teilchen zur Gesamtdichte beitragen. Nunmehr soll auch eine Abhängigkeit der Amplitude der Eigenfunktion vom Ort in jedem kleinen Teilvolumen angesetzt werden, um die Tatsache zu berücksichtigen, daß nicht nur die Anzahl der Teilchen, sondern auch die Ableitung der Eigenfunktion jedes einzelnen Teilchens für die Gesamtenergie wichtig ist. Da höhere Ableitungen der Eigenfunktion nicht in den Energieausdruck eingehen, genügt es, eine lineare Abhängigkeit vom Ort zu berücksichtigen. Es sei also

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}}[1 + (\mathfrak{a}\mathfrak{r})]\,e^{\frac{i(\mathfrak{p}\mathfrak{r})}{\hbar}}. \tag{4}$$

V ist das betrachtete kleine Teilvolumen. Der Vektor $\mathfrak{a}$ kann dabei noch von $\mathfrak{p}$ abhängen. Die Dichte in V ist

$$\varrho = \frac{1}{V}\int^{P} \cdot \frac{V\,\mathrm{d}\mathfrak{p}}{h^3} \int_V \mathrm{d}\tau\, 2\,\psi^*\psi = \frac{8\pi}{3h^3} P^3, \tag{5}$$

dabei ist das Glied $(\mathfrak{a}\tau)$, das einen mit V verschwindenden Beitrag liefert, weggelassen. Für den Gradienten der Dichte in V ergibt sich dagegen durch Differentiation in (5) unter dem Integralzeichen

$$\operatorname{grad}\varrho = \frac{4}{h^3}\int^{P} \mathfrak{a}(\mathfrak{p})\,\mathrm{d}\mathfrak{p}. \tag{6}$$

(6) fassen wir als eine Bedingungsgleichung für $\mathfrak{a}(\mathfrak{p})$ auf.

Die kinetische Energie pro Volumeneinheit wird

$$E_{\mathrm{kin}} = \frac{1}{V}\int^{P} \frac{V\,\mathrm{d}\mathfrak{p}}{h^3} \int_V \mathrm{d}\tau\, 2 \cdot \frac{\hbar^2}{2M} \operatorname{grad}\psi^* \operatorname{grad}\psi$$

$$= \frac{4\pi}{5}\,\frac{P^5}{M h^3} + \frac{1}{4\pi^2 h M}\int^{P} [\mathfrak{a}(\mathfrak{p})]^2\,\mathrm{d}\mathfrak{p}. \tag{7}$$

Wir haben nun noch über die Abhängigkeit des Koeffizientenvektors $\mathfrak{a}$ von $\mathfrak{p}$ zu verfügen. Daß hier zunächst eine Unbestimmtheit auftritt, bedeutet anschaulich folgendes: Eine und dieselbe Dichteverteilung läßt sich durch die Überlagerung sehr verschiedenartiger Eigenfunktionen darstellen. Zu diesen verschiedenen Reihen von Eigenfunktionen gehören aber auch verschiedene kinetische Gesamtenergien. Es liegt nahe, die Abhängigkeit des $\mathfrak{a}$ von $\mathfrak{p}$ so zu wählen, daß die zu einem gegebenen Dichteverlauf gehörige Energie ein Minimum wird. Diese Forderung liefert $\mathfrak{a} = \text{const}$. Damit wird nach (6) und (7)

$$\operatorname{grad}\varrho = \frac{16\pi}{3h^3} P^3 \mathfrak{a} = 2\varrho\,\mathfrak{a} \tag{8}$$

und

$$E_{\mathrm{kin}} = \frac{4\pi}{5Mh^3} P^5 + \frac{\mathfrak{a}^2}{3\pi h M} P^3 = \frac{4\pi h^2}{5M}\left(\frac{3\varrho}{8\pi}\right)^{5/3} + \frac{h^2}{32\pi^2 M}\,\frac{(\operatorname{grad}\varrho)^2}{\varrho}. \tag{9}$$

Hierin ist das erste Glied der normale Thomas-Fermische Ausdruck für die kinetische Energie; das zweite ist der gewünschte von der Ableitung der Dichte abhängige Zusatz. Es ist interessant, daß dieses Glied mit dem Ausdruck für die kinetische Energie übereinstimmt, den man bei der Durchführung der Thomas-Fermi-Methode für Teilchen mit Bose-Statistik erhält. In diesem Falle befinden sich nämlich alle Teilchen im tiefsten Zustand;

man hat also nicht über ihre Impulse zu integrieren, sondern, wenn N Teilchen vorhanden sind, anzusetzen:

$$\varrho = N\,\psi^2, \quad E_{\text{kin}} = N \cdot \frac{\hbar^2}{2M} \,|\,\text{grad}\,\psi\,|^2 \tag{10}$$

und findet daraus durch Elimination von (ψ)

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{32\,\pi^2\,M}\,\frac{(\text{grad}\,\varrho)^2}{\varrho}. \tag{11}$$

Für die Gesamtenergie erhalten wir

$$E = \int F\,\mathrm{d}\,\tau = \text{Minimum} \tag{12}$$

mit

$$F = \frac{\hbar^2}{32\,\pi^2\,M}\left[\frac{(\text{grad}\,\varrho_P)^2}{\varrho_P} + \frac{(\text{grad}\,\varrho_N)^2}{\varrho_N}\right] + \frac{4\,\pi\,\hbar^2}{5\,M}\left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{5/3}(\varrho_P^{5/3} + \varrho_N^{5/3}) - f\,(\varrho_P, \varrho_N). \tag{13}$$

$f\,(\varrho_P, \varrho_N)$ ist die potentielle Energie als Funktion der Teilchendichten, die sich aus $J\,(r)$ berechnen läßt. Die Lösung des Minimalproblems (12) liefert den gesuchten Dichteverlauf. Wir führen zur Vereinfachung des Ausdruckes noch die Wurzel aus der Dichte als neue Variable ein:

$$\psi_P = \sqrt{\varrho_P}; \quad \psi_N = \sqrt{\varrho_N} \tag{14}$$

und erhalten

$$F = \frac{\zeta}{2}\,[(\text{grad}\,\psi_P)^2 + (\text{grad}\,\psi_N)^2] + \frac{\eta}{2}\,(\psi_P^{10/3} + \psi_N^{10/3}) - f\,(\psi_P^2, \psi_N^2) \tag{15}$$

mit

$$\zeta = \frac{\hbar^2}{4\,\pi^2\,M}; \quad \eta = \frac{8\,\pi\,\hbar^2}{5\,M}\left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{5/3}. \tag{16}$$

§ 3. Numerische Auswertung[1]).

Wählen wir für die Austauschenergie $J\,(r)$ einen einfachen Ansatz, etwa

$$J\,(r) = a e^{-br}, \tag{17}$$

so haben wir zwei Parameter verfügbar, durch deren Wahl wir also zunächst zwei numerische Erfahrungsdaten darstellen können. Die Übereinstimmung der so gewonnenen Auskunft über das Kraftgesetz mit anderen Kenntnissen muß dann nachträglich den Ansatz rechtfertigen. Heisenberg[2]) hat in dieser Weise den Verlauf der Massendefekte der mittleren und schweren Kerne qualitativ dargestellt. Da sich bei den von Heisenberg angenommenen

[1]) Gemeinsam mit F. S. Wang. — [2]) Solvay-Bericht.

Werten der Konstanten a und b die Kernradien zu groß ergaben, hat Wick (l. c.) stattdessen a und b so gewählt, daß der Massendefekt und der Radius des Kerns O_8^{16} richtig dargestellt wurde. Wir haben zunächst versucht, diese Rechnung nur durch die Forderung zu korrigieren, daß der Massendefekt von O_8^{16} nicht gleich der Majoranaschen, sondern gleich der aus Gleichung (12) folgenden Bindungsenergie sein solle. Eine Kontrollrechnung mit den so gewonnenen Werten der Konstanten ergab aber eine wesentlich zu geringe Bindung für schwere Kerne. Wir haben daher den Kernradius von Sauerstoff, der ja jedenfalls wesentlich ungenauer bekannt ist als der Massendefekt, wieder unbestimmt gelassen und die Bedingung gestellt, daß die Massendefekte von Sauerstoff und Quecksilber richtig dargestellt werden sollten. Dabei haben wir nach der folgenden Methode gerechnet:

Da die numerische Integration der Eulerschen Gleichungen des Variationsproblems (12) sehr mühsam ist, werden für die Dichten am besten von vornherein einfache, von einigen Parametern abhängige Funktionen angesetzt und die Parameter aus der Forderung $E =$ Minimum bestimmt (Ritzsches Verfahren). Die einfachsten Verhältnisse erhält man in dem durch folgende Forderungen definierten Grenzfall:

1. Der Kernradius sei groß gegen die Dicke der Oberfläche (d. h. der Schicht, in der ϱ nicht konstant ist). Die Oberfläche kann dann als eben und somit das ganze Problem als eindimensional betrachtet werden[1]).

2. Die Coulombsche Abstoßung der Protonen werde bei der Berechnung des Dichteverlaufs nicht berücksichtigt. D. h. beim Vergleich der theoretischen Bindungsenergien mit den Massendefekten soll nur der Mittelwert der Coulombschen Energie, genommen über die ungestörte Dichteverteilung, berücksichtigt werden, nicht aber die zugehörige Energiestörung zweiter Ordnung.

3. Die Anzahl der Protonen im Kern (Z) sei gleich der Anzahl der Neutronen (N). Wegen der Vernachlässigung der Coulombkraft besteht dann volle Symmetrie zwischen beiden Teilchensorten; es kann also durchweg

$$\psi_P = \psi_N = \psi \tag{18}$$

gesetzt werden. Statt (15) erhält man

$$F = \zeta\,(\mathrm{grad}\,\psi)^2 + \eta\,\psi^{10/3} - f(\psi^2, \psi^2). \tag{19}$$

[1]) Die Anwendung der Methode auf leichte Kerne, bei denen die Dichte auch im Kerninnern nicht mehr konstant ist, wird in der nachfolgenden Arbeit von S. Flügge gegeben.

Wir setzen nun an

$$\psi = \begin{cases} \frac{\psi_0}{2} e^{\lambda x} & x \leqq 0, \\ \psi_0 (1 - \frac{1}{2} e^{-\lambda x}) & x \geqq 0. \end{cases} \tag{20}$$

ψ_0 ist die konstante Dichte der Majoranaschen Theorie im Kerninnern. Man erhält sie, wenn man in (19) das Glied ζ (grad ψ)^2 wegläßt und dann das Minimum von $\int F \mathrm{d}\tau$ mit der Nebenbedingung

$$\int \psi^2 \mathrm{d}\tau = N \tag{21}$$

aufsucht (vgl. Heisenberg, Solvay-Bericht). Es folgt dann

$$\frac{2}{3} \eta \, \psi_0^{10/3} - \frac{\psi_0}{2} \frac{\mathrm{d}\varphi(\psi_0)}{\mathrm{d}\psi_0} + \varphi(\psi_0) = 0 \tag{22}$$

mit der Abkürzung

$$f(\psi^2, \psi^2) = \varphi(\psi). \tag{23}$$

Der Parameter λ wird aus (19) unter Einsetzung von (20), ebenfalls verbunden mit der Nebenbedingung (21), bestimmt. Dabei sind die Integrale zu erstrecken: in der y- und z-Richtung über eine beliebige Fläche YZ, zu der das Resultat direkt proportional wird; in der x-Richtung von $-\infty$ bis zu einem sehr großen Wert X, der in der Grenze $N \to \infty$ gleich $N/YZ\psi_0^2$ wird. Aus (21) folgt (unter Vernachlässigung von $e^{-\lambda X}$):

$$X = \frac{N}{YZ\psi_0^2} + \frac{3}{4\lambda}. \tag{24}$$

Der Wert von λ folgt aus der Bedingung

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0. \tag{25}$$

Aus dem exponentiellen Ansatz (20) ergibt sich eine sehr einfache Eigenschaft von λ. (grad ψ)^2 hat den Faktor λ^2; die Integration über x liefert einen Faktor $1/\lambda$; also ist die kinetische Energie des Dichteabfalls proportional zu λ, also umgekehrt proportional zur Dicke der Oberfläche. Die beiden anderen Summanden in (19) enthalten außer dem von ψ_0 herrührenden, zum Volumen XYZ proportionalen Glied, das in der Majoranaschen Theorie allein vorhanden ist, ein zu $1/\lambda$, d. h. zur Breite der Oberfläche direkt proportionales Glied, das die Verminderung dieser Volumenenergie durch die Abweichung der Dichte in der Oberfläche von dem günstigsten Wert ψ_0 angibt. Die Gesamtenergie ist also von der Form

$$E = E_{\text{Volumen}} + \alpha\lambda + \frac{\beta}{\lambda}. \tag{26}$$

Dieser Ausdruck wird zum Minimum für

$$\alpha \lambda = \frac{\beta}{\lambda}, \tag{27}$$

oder physikalisch gesagt: In der Näherung, in der man den Dichteabfall durch die Exponentialfunktion (20) darstellen kann, muß die Breite der Oberfläche so gewählt werden, daß die aus der Unbestimmtheitsrelation folgende Zusatzenergie des Dichteabfalls genau so groß ist wie die Abnahme der Volumenenergie, die durch die Verminderung der Dichte in der Oberfläche erzeugt wird.

Der genaue Ausdruck für E lautet

$$E = [\eta \psi_0^{10/3} - \varphi(\psi_0)] \frac{N}{\psi_0^2} + \frac{\zeta \psi_0^3 \lambda}{2} YZ. \tag{28}$$

Das erste Glied ist die Volumenenergie, das zweite der gesuchte, zur Oberfläche proportionale Zusatz. λ ist durch die Gleichung

$$\lambda^2 = \frac{4}{\zeta \psi_0^3} \left\{ \eta \left[\frac{3}{4} \psi_0^{10/3} + \frac{3}{10} \left(\frac{\psi_0}{2}\right)^{10/3} - \int_{\psi_0/2}^{\psi_0} \frac{\psi_0^{10/3} - \psi^{10/3}}{\psi_0 - \psi} \, d\psi \right] \right.$$
$$\left. - \left[\frac{3}{4} \varphi(\psi_0) + \int_0^{\psi_0/2} \varphi(\psi) \frac{d\psi}{\psi} - \int_{\psi_0/2}^{\psi_0} \frac{\varphi(\psi_0) - \varphi(\psi)}{\psi_0 - \psi} \, d\psi \right] \right\} \tag{29}$$

gegeben. Die Funktion $\varphi(\psi)$ hat Heisenberg (Solvay-Bericht) aus dem Ansatz (17) berechnet; für den Fall $N = Z$ heißt sie

$$\varphi(x) = \frac{a b^3}{6\pi} [4x^3 - (1 + 6x^2) \log(1 + 4x^2) + 8x^3 \operatorname{arctg} 2x] \tag{30}$$

mit

$$x = \frac{1}{b} \sqrt[3]{3\pi^2 \psi^2}. \tag{31}$$

Die numerische Rechnung verläuft nach folgendem Schema: Aus gegebenen Werten von a und b folgt nach (22) ψ_0, daraus nach (29) λ und schließlich nach (28) E. Dabei wird für die Größe der Oberfläche YZ in (28) die Kernoberfläche $4\pi r^2$ gesetzt, und r aus der Dichte ψ_0^2 und der Teilchenzahl N unter der Annahme homogener Dichte bis zum Rand berechnet. (Diese Bestimmung von r wird zwar ungenau für $r \sim 1/\lambda$; in diesem Fall versagt aber die angewandte Näherung ohnehin.) Zu der berechneten Energie ist schließlich die Coulombsche Energie von Z über eine Kugel vom Radius r gleichförmig verteilten Protonen

$$E_C = \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{r} \tag{32}$$

hinzuzufügen.

Tabelle 1.

ψ_0	a	b	λ	$d = 1/\lambda$	r_0	r_{Hg}
0,9	101	1,62	1,18	0,85	1,95	4,53
1,0	118	1,85	1,25	0,80	1,80	4,19
1,2	156	2,29	1,39	0,72	1,61	3,74
1,4	198	2,72	1,52	0,66	1,45	3,37
Wigner	107	2,88				

Tabelle 2.

ψ_0	Kern	ε_V	ε_O	ε_C	ε_{theor}	ε_{exp}
0,9	O_8^{16}	— 129	37	10	— 82	— 83,0
	Hg_{80}^{200}	— 129	16	34	— 79	— 82,5
1,0	O_8^{16}	— 135	42	11	— 82	— 83,0
	Mo_{42}^{100}	— 135	23	25	— 87	— 87,6
	Hg_{80}^{200}	— 135	18	36,5	— 80,5	— 82,5
1,2	O_8^{16}	— 147	53	12	— 82	— 83,0
	Mo_{42}^{100}	— 147	29	28	— 90	— 87,6
	Hg_{80}^{200}	— 147	23	41	— 83	— 82,5
1,4	O_8^{16}	— 159	64	13	— 82	— 83,0
	Mo_{42}^{100}	— 159	35	31	— 93	— 87,6
	Hg_{80}^{200}	— 159	27,5	45	— 86,5	— 82,5

In Tabelle 1 sind zu verschiedenen ψ_0 diejenigen Werte von a und b angegeben, die den richtigen Massendefekt von Sauerstoff ergeben, daneben die zugehörigen Werte der Abfallskonstante und der Breite der Oberfläche sowie die aus ψ_0 folgenden Kernradien von O_8^{16} und Hg_{80}^{200}. Die letzte Zeile enthält die a- und b-Werte von Wigner. Tabelle 2 enthält für dieselben a und b die theoretischen Massendefekte pro Teilchen verschiedener Kerne, und zwar nach Summanden zerlegt: Volumenenergie nach Majorana (ε_V), Oberflächenenergie (ε_O) und Coulomb-Energie (ε_C); dazu die empirischen Werte. Dabei wurden ε_V und ε_O mit unseren Formeln für $N = Z$ ($= {}^1/_2$ Atomgewicht) berechnet; für Z im Ausdruck für ε_C wurde dagegen die wirkliche Ordnungszahl eingesetzt. Da der Absolutbetrag der Austauschenergie mit wachsendem Verhältnis N/Z abnimmt, liegen die berechneten Werte daher tiefer als die theoretisch korrekten. Die Energien sind in 10^{-4} Masseneinheiten (ME.) angegeben; die Längeneinheit ist der klassische Elektronenradius ($2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm).

Die experimentellen Werte des Packungsanteils sind berechnet unter der Annahme, daß die Masse des Neutrons 1,0085 sei (wahrscheinlichster Wert nach Bethe). Der für die Rechnungen angenommene Packungsanteil von O_8^{16} wäre für eine Neutronenmasse 1,0083 genau richtig. Da nach

Tabelle 1 für O_8^{16} die Dicke der Oberflächenschicht schon beinahe die Hälfte des Kernradius beträgt, liegt die Abweichung innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Approximation des Ansatzes (20).

Da die theoretischen Energien für die beiden schweren Kerne wegen der Annahme $N = Z$ zu tief liegen, kann erst in der Gegend von $\varphi_0 = 1{,}4$ von Übereinstimmung mit der Erfahrung gesprochen werden. Die von Wick angenommene Dichte ($\varphi_0 = 0{,}9$) liegt also wesentlich zu tief. Die neuen Kernradien ($\sim 3{,}4$ für Hg) scheinen auch wesentlich besser als die aus $\varphi_0 = 0{,}9$ folgenden mit den von Gamow aus den Lebensdauern von α-Strahlern bestimmten Radien übereinzustimmen. Dies, verbunden mit der qualitativ richtigen Darstellung des Ganges der Massendefekte mit dem Atomgewicht, läßt darauf schließen, daß die relative Größenordnung von ε_V, ε_O und ε_C sowie die Breite der Oberfläche ($d \simeq 0{,}65$ El. R.) bereits näherungsweise der Wirklichkeit entspricht.

Dagegen stimmen die Werte von a und b gar nicht mit den von Wigner durch eine quantenmechanisch sehr viel genauere Rechnung bei He_2^4 gefundenen Werten überein, und zwar sind wir genötigt, eine sehr viel *stärkere* Anziehung zwischen Neutron und Proton anzunehmen als Wigner. Da andererseits der Packungsanteil von He_2^4 durchaus von der Größenordnung der Packungsanteile schwererer Elemente ist, müßte man bereits durch eine lockere van der Waalssche Bindung von He-Kernen aneinander schwere Kerne aufbauen können, die nahezu die richtigen Massendefekte haben. Damit ist ein Kernmodell angegeben, das schon mit den Wignerschen Werten von a und b die richtigen Massendefekte liefert. Würde man mit unseren a und b die Kernenergien nach diesem Modell berechnen, so würde man daher wesentlich zu große Massendefekte erhalten. Da die wirkliche Eigenfunktion des Grundzustandes eines quantenmechanischen Systems diejenige ist, die bei gegebenem Potential die tiefste Energie liefert, muß demnach die Abweichung der Größenordnung unserer Kraft von der Wignerschen durch die Ungenauigkeit unseres Modells verursacht sein.

Der Fehler liegt nicht in der zur Lösung von (12) verwendeten Näherungsmethode. Wir haben für ein bestimmtes Paar von Werten a, b die zu (12) gehörigen Eulerschen Differentialgleichungen numerisch integriert und auf $1\,^0/_{00}$ genau denselben Energiewert gefunden wie nach dem Ansatz (20). Die Unrichtigkeit unseres Resultates muß also in der Ungenauigkeit der Thomas-Fermi-Methode begründet sein. Daß unsere Rechnungen den Gang der Massendefekte mit dem Atomgewicht ungefähr richtig wiedergaben, dürfte daran liegen, daß die Dichten und daher auch die Fehler der Thomas-Fermi-Methode vom Atomgewicht nahezu unabhängig sind.

Die bisherigen Methoden reichen also nicht aus, um aus den Massendefekten der schwereren Kerne quantitative Schlüsse auf die Wechselwirkung zwischen Proton und Neutron zu ziehen. Wir wollen trotzdem versuchen, die qualitative Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit der Erfahrung zu einer Art phänomenologischer Darstellung der Kernmassen zu verwerten. Wir werden dabei von Annahmen über das Kraftgesetz ganz absehen und nur voraussetzen, daß die Kernenergien überhaupt als Summe eines zum Volumen und eines zur Oberfläche proportionalen Gliedes und der Coulomb-Energie aufgefaßt werden können.

§ 4. Die Auszeichnung gerader Teilchenzahlen.

Die bekannte energetische Auszeichnung der Kerne, die gerade Protonen- und Neutronenzahlen enthalten[1]), macht die einheitliche Darstellung aller Kernenergien durch *eine* glatte Funktion der Teilchenzahlen unmöglich. Es läßt sich aber eine einfache Vorschrift angeben, durch die bei gegebener Energiefunktion für gerade Kerne die Energien der ungeraden Kerne näherungsweise berechnet werden können.

Wir betrachten den Verlauf der Bindungsenergien in einer Isotopenreihe. Bei allen stabilen Kernen wird die totale Bindungsenergie durch Anlagerung eines Neutrons erhöht. Auch wenn man über das schwerste stabile Isotop hinaus weitere Neutronen hinzufügt, muß die Bindungsenergie des Kerns zunächst weiter wachsen; denn der β-Zerfall wird bereits energetisch möglich, wenn die Bindungsenergie des zuletzt angefügten Neutrons an den Restkern geringer ist als die Bindungsenergie eines zusätzlichen Protons an diesen Restkern, also längst ehe die Bindungsenergie des zuletzt angefügten Neutrons Null geworden ist. Vermindert man umgekehrt die Neutronenanzahl unter diejenige des leichtesten stabilen Isotops, so wird es sogar energetisch günstig, Protonen in Neutronen zu verwandeln; der Energiegewinn bei Anlagerung eines Neutrons ist hier eher größer als im Gebiet der stabilen Kerne. Die Energien aller stabilen oder dem Bereich der stabilen Kerne hinreichend benachbarten Isotope eines Elements liegen also in erster Näherung auf einer mit wachsender Neutronenzahl monoton abnehmenden, nach oben gekrümmten Kurve (Fig. 1: O_8^{14} bis O_8^{20}). Dieselbe Überlegung gilt mutatis mutandis für die durch sukzessive Anlagerung eines Protons entstehenden Folgen von Kernen (z. B. C_6^{14}, N_7^{15}, O_8^{16}, F_9^{17}, Ne_8^{18}).

Wir nehmen nun an, daß die Neutronen und Protonen im Kern in Zweierschalen angeordnet seien, d. h. daß jeweils zwei und nicht mehr als

[1]) W. Heisenberg, l. c. II. Weiteres Material bei K. Guggenheimer, Journ. de phys. **5**, 475, 1934 und S. Flügge, ZS. f. Phys. **95**, 312, 1935.

zwei im selben Zustand und daher in erster Näherung mit derselben Bindungsenergie angelagert werden können. Daß überhaupt abgeschlossene Schalen im Kern vorhanden sein müssen, folgt aus dem Pauli-Prinzip; daß jeweils nach der Anlagerung von zwei Teilchen eine neue Schale abgeschlossen ist, muß man wohl auch unabhängig von der energetischen Auszeichnung der Kerne mit geraden Teilchenzahlen annehmen, um zu verstehen, daß nach dem heutigen Stand unseres Wissens *alle* Kerne mit gerader Neutronen- *und* Protonenanzahl den Spin Null haben.

Die Existenz größerer Schalen, nach deren Abschluß jeweils ein besonders großer Sprung in den Bindungsenergien auftritt[1]), ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen. In einem Modell, das in erster Näherung nur solche größeren Schalen liefert (also z. B. bei jeder Behandlung des Problems, die von den Zuständen einzelner Teilchen in einem kugelsymmetrischen Potential ausgeht), ist es allerdings notwendig, eine Erklärung dafür zu geben, daß die Entartung dieser Zustände in zweiter Näherung stets so aufgehoben wird, daß eine Periodizität mit der Zahl 2 entsteht. Dazu kann die Annahme einer Wechselwirkungskraft zwischen gleichen Teilchen dienen. Es ist aber wahrscheinlich, daß schon die bloße Abweichung der wirklichen Kerne von dem Modell eines Zentralfeldes genügt, um alle höheren Entartungen aufzuheben; so wie z. B. die Elektronen in mehratomigen Molekülen durchweg in Zweierschalen angeordnet sind[2]). Eine Möglichkeit, diese Abweichung des Kraftfeldes auf ein einzelnes Proton bzw. Neutron von der Kugelsymmetrie darzustellen, bietet das Modell, in dem die Protonen und Neutronen in erster Näherung zu α-Teilchen zusammengefaßt werden; in diesem Modell ist wenigstens die Auszeichnung der Kerne mit gerader *Protonen*zahl unmittelbar evident, ohne daß außer der Coulombschen Abstoßung eine Wechselwirkung zwischen zwei Protonen angenommen werden müßte. Jedes andere Modell, das die individuelle Wechselwirkung des gerade betrachteten Teilchens mit den Teilchen der anderen Sorte nicht in ein Zentralfeld ausschmiert (das die Eigenfunktionen der Kernteilchen also nicht in der Hartreeschen Näherung, sondern im Konfigurationsraum behandelt) würde aber qualitativ dasselbe Resultat liefern.

Wenn je zwei aufeinanderfolgende Neutronen mit derselben Bindungsenergie angelagert werden, so ist die Bindungsenergie eines Kernes, der eine ungerade Anzahl von Neutronen enthält, gleich dem arithmetischen Mittel der Bindungsenergien seiner beiden Nachbarn in der Isotopenreihe, die gerade Neutronenzahlen enthalten. Sind also die Energien der „geraden" Isotopen durch eine glatte Kurve dargestellt, so erhält man die Energie der ungeraden Isotope durch geradlinige Interpolation zwischen den „geraden" Punkten der Kurve (vgl. O_8^{15}, O_8^{17}, O_8^{19} in Fig. 1). Die entsprechende Konstruktion gilt für Kerne mit ungeraden Protonenzahlen (z. B. N_7^{15}, F_9^{17}). Man erhält

---

[1]) Vgl. die Untersuchungen von A. Landé, Phys. Rev. **43**, 620, 624, 1933; G. Gamow, ZS. f. Phys. **89**, 592, 1934; W. Elsasser, Journ. de phys. **4**, 549, 1933; **5**, 389, 1934; **5**, 636, 1934. — [2]) Hierauf hat mich Herr Prof. Hund freundlicherweise hingewiesen.

so durch Interpolation zwischen den Kernen, die eine gerade Zahl von Protonen *und* Neutronen enthalten, die Kerne, bei denen eine der beiden Zahlen ungerade ist, und durch nochmalige Interpolation zwischen den letzteren die Kerne, bei denen beide Teilchenzahlen ungerade sind. In Formeln:

$$E(Z, N+1) = \tfrac{1}{2}[E(Z, N) + E(Z, N+2)], \quad (33a)$$

$$E(Z+1, N) = \tfrac{1}{2}[E(Z, N) + E(Z+2, N)], \quad (33b)$$

$$E(Z+1, N+1) = \tfrac{1}{4}[E(Z, N) + E(Z, N+2) + E(Z+2, N) + E(Z+2, N+2)] \quad (33c)$$

(Z und N gerade).

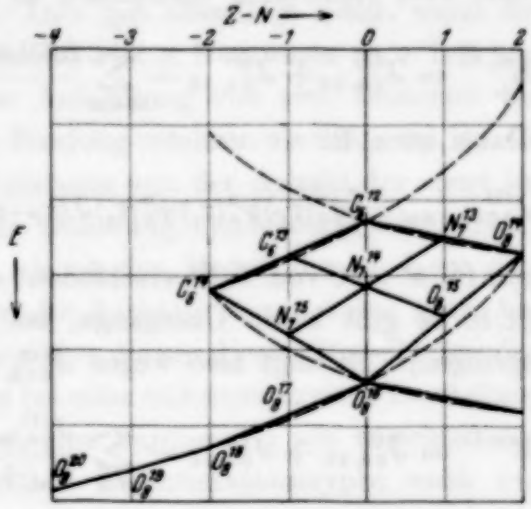


Fig. 1. Schematischer Verlauf der Massendefekte in Isotopenreihen.

In zweiter Näherung erhält man für die Anlagerung des zweiten Neutrons sogar einen größeren Energiegewinn als für die Anlagerung des ersten. Sei (in der Näherung, in der man von Eigenfunktionen einzelner Teilchen im Kern reden darf) $\psi(\mathfrak{r}_P)$ die Eigenfunktion irgendeines Protons im Kern, $\varphi(\mathfrak{r}_1)$ die Eigenfunktion des ersten Neutrons, $\varphi(\mathfrak{r}_2)$ die des zweiten Neutrons, und zwar seien ψ_0, φ_0 die Eigenfunktionen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung, ψ_m, φ_n die Eigenfunktionen irgendwelcher angeregten Zustände mit den Energien E_m und E_n, und bedeute $J^{(\varphi)}_{00,\,mn}$ das Integral

$$J^{(\varphi)}_{00,\,mn} = \int \psi_0^*(\mathfrak{r}_P)\,\varphi_0^*(\mathfrak{r}_i)\,J(\mathfrak{r}_P - \mathfrak{r}_i)\,\psi_m(\mathfrak{r}_i)\,\varphi_n(\mathfrak{r}_P)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_P\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_i, \quad (34)$$

so ist im Falle, daß nur *ein* Neutron vorhanden ist, die Wechselwirkungsenergie mit dem Proton nach den Grundformeln der Störungsrechnung

$$E^{(1)} = J^{(1)}_{00,\,00} - \sum_{mn}{}' \frac{J^{(1)}_{00,\,mn}\,J^{(1)}_{mn,\,00}}{E_m + E_n - E_0}. \quad (35)$$

Das erste Glied ist der Mittelwert der Energie, genommen über die ungestörten Eigenfunktionen, das zweite Glied stellt die von der Störung der Eigenfunktionen herrührende Korrektur dar. Die $\sum'_{mn}$ ist wie üblich über alle m und n außer $m = n = 0$ zu erstrecken. Daß dieses zweite Glied die Energie herabsetzt ($J^{(1)}_{00,\,mn} \cdot J^{(1)}_{mn,\,00}$ ist stets positiv), bedeutet anschaulich: die Eigenfunktionen werden durch die Anziehung so verändert, daß der

mittlere Abstand der beiden Teilchen kleiner wird; dadurch rückt der Mittelwert der Energie, genommen über die gestörte Eigenfunktion, tiefer. Sind zwei Neutronen vorhanden, so ist

$$E^{(1,2)} = J^{(1)}_{00,00} + J^{(2)}_{00,00} - \sum'_{m\,n\,n'} \frac{(J^{(1)}+J^{(2)})_{000,\,m\,n\,n'}\,(J^{(1)}+J^{(2)})_{m\,n\,n',\,000}}{E_m + E_n + E_{n'} - E_0}. \quad (36)$$

Dabei ist z. B.

$$J^{(1)}_{000,\,m\,n\,n'} = \int \psi^*_0(\mathfrak{r}_P)\varphi^*_0(\mathfrak{r}_1)\varphi^*_0(\mathfrak{r}_2) J(\mathfrak{r}_P - \mathfrak{r}_1)\psi_m(\mathfrak{r}_1)\varphi_n(\mathfrak{r}_P)\varphi_{n'}(\mathfrak{r}_2)\,d\mathfrak{r}_P\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2 \quad (37)$$

nur für $n' = 0$ von Null verschieden; entsprechend $J^{(2)}_{000,\,m\,n\,n'}$ nur für $n = 0$ (d. h. es gibt keine Übergänge, bei denen beide Neutronen gleichzeitig springen). Es folgt also wegen $J^{(1)}_{000,\,m\,n\,0} = J^{(1)}_{00,\,m\,n}$

$$E^{(1,2)} = J^{(1)}_{00,00} + J^{(2)}_{00,00} - \sum'_{m\,n} \frac{J^{(1)}_{00,\,m\,n}\,J^{(1)}_{m\,n,\,00}}{E_m + E_n - E_0} - \sum'_{m\,n'} \frac{J^{(2)}_{00,\,m\,n'}\,J^{(2)}_{m\,n',\,00}}{E_m + E_{n'} - E_0}$$
$$- \sum'_{m} \frac{J^{(1)}_{00,\,m\,0}\,J^{(2)}_{m\,0,\,00} + J^{(2)}_{00,\,m\,0}\,J^{(1)}_{m\,0,\,00}}{E_m - E_0}. \quad (38)$$

Die vier ersten Glieder sind die normalen Störungsenergien erster und zweiter Ordnung für die beiden Neutronen. Das letzte Glied bedeutet anschaulich: die Eigenfunktion des Protons wird durch die Anziehung des ersten Neutrons beeinflußt, und dadurch wird zugleich seine Wechselwirkungsenergie mit dem zweiten Neutron verändert und umgekehrt. Wenn beide Neutronen im selben Zustand sind, so sind die Matrixelemente von $J^{(1)}$ gleich denen von $J^{(2)}$; dann drückt dieses letzte Glied die Gesamtenergie mit Sicherheit weiter herab. Der Betrag, um den die Energie, mit der zwei Neutronen in derselben Schale gebunden werden, tiefer liegt als die doppelte Energie eines einzelnen Neutrons, ist

$$E^{(1,2)} - 2E^{(1)} = -2\sum'_{m} \frac{|J_{00,\,m\,0}|^2}{E_m - E_0}, \quad (39)$$

noch summiert über alle im Kern befindlichen Protonen. Dieselbe Rechnung gilt natürlich für die Wechselwirkung von zwei Protonen mit den Kernneutronen.

Es sei hervorgehoben, daß in dieser Rechnung keine direkte Wechselwirkung zwischen den Neutronen (bzw. Protonen) angenommen wurde. Über die Größe des Effekts läßt sich schwer eine allgemeine Abschätzung gewinnen. Bei den leichtesten Kernen ist er sehr erheblich; er ist es ja, der nach Wigner bewirkt, daß der Massendefekt des α-Teilchens nicht viermal so groß ist wie der Massendefekt des Deuterons, wie es bei bloßer Addition

der Störungsenergien zu erwarten wäre, sondern dreizehn- bis vierzehnmal so groß. Für schwerere Kerne wird der Effekt abnehmen, da mit wachsender Teilchenzahl die Rückwirkung eines gebundenen Teilchens auf den Restkern relativ geringer werden dürfte. Dies gilt allerdings nicht, wenn die Protonen im Kern sich jeweils mit ebenso vielen Neutronen zu α-Teilchen vereinigen; dann wird bei sukzessiver Anlagerung von zwei Protonen das zweite stets eine wesentlich stärkere Bindung erfahren als das erste, da die Eigenschaften des neugebildeten α-Teilchens von der Anzahl der sonst im Kern vorhandenen Teilchen in erster Näherung unabhängig sind. Nach den Ergebnissen von § 5 scheint es, als ob das Modell der im Kern vorgebildeten α-Teilchen wenigstens für die leichten Kerne keine gute Annäherung an die Wirklichkeit sei. Wenn aber die aus diesem Modell folgenden Eigenfunktionen der Teilchen im Kern bei einer näherungsweisen Darstellung der wirklichen Eigenfunktionen durch eine Summe der aus verschiedenen einfachen Modellverstellungen folgenden Eigenfunktionstypen auch nur mit dem Faktor $^1/_{10}$ vorkommen (wenn also, grob gesagt, nur etwa $^1/_{10}$ aller Kernprotonen zu α-Teilchen vereinigt sind), so würde diese kleine, aber vom Atomgewicht unabhängige Energiedifferenz zwischen dem ersten und dem zweiten Proton einer Schale für schwere Kerne doch eine wichtige Rolle spielen. Denn bei den großen Teilchenzahlen der schweren Kerne wird die Krümmung der Kurven der Bindungsenergie als Funktion der Protonen- bzw. Neutronenzahlen sehr gering und ein relativ kleiner Unterschied zwischen den Werten für gerade und ungerade Kerne hat daher schon große Konsequenzen für die Frage der Stabilität gegen β-Zerfall.

Zum Vergleich unserer Vorstellungen mit der Erfahrung wählen wir zunächst die geradlinige Interpolation (33). Die genaueste Prüfung dürfte bei den Kernen von Typ N_7^{14} (N und Z ungerade) möglich sein. Nach (33c) müßte die Energie des Stickstoffkerns gegeben sein durch

$$E(N_7^{14}) = \tfrac{1}{4}[E(C_6^{12}) + E(C_6^{14}) + E(O_8^{14}) + E(O_8^{16})]. \qquad (40)$$

Die experimentellen Bindungsenergien von C_6^{12}, N_7^{14} und O_8^{16} sind in Tabelle 4 gegeben. Sie zeigen, daß $E(N_7^{14})$, wie es nach Fig. 1 zu erwarten ist, wesentlich höher liegt als das arithmetische Mittel der Energien der beiden Nachbarkerne vom Typ $N = Z$. $E(C_6^{14})$ und $E(O_8^{14})$ sind nicht gemessen. Wie wissen aber aus der Stabilität von N_7^{14}, daß beide Energien höher liegen müssen als der empirische Wert von $E(N_7^{14})$. Ferner muß $E(O_8^{14})$ noch um den Unterschied zwischen der Coulombschen Abstoßungsenergie von acht Protonen gegen diejenigen von sechs Protonen (bei einem Kernradius, der nach Tabelle 1 kleiner ist als 1,45 Elektronenradien, und bei

Berücksichtigung des Protonenaustausches, vgl. § 5, Gleichung (50) höher liegen als $E(C_6^{14})$. D. h.

$$E(C_6^{14}) \leqq E(O_8^{14}) - 2{,}4$$
$$-108{,}6 \leqq E(C_6^{14})$$

und schließlich

$$E(N_7^{14}) \geqq -111{,}1^{1}).$$

Der Unterschied gegen den empirischen Wert $-108{,}6$ ist also im ungünstigsten Fall $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ ME., d. h. zweieinhalb Millionen Volt. Da bei der Herleitung von (33c) die lineare Interpolation zweimal verwendet ist, genügt es daher, anzunehmen, daß die wirklichen Bindungsenergien der Kerne mit ungeraden Teilchenzahlen im Gebiet der leichteren Kerne höchstens um durchschnittlich 1 bis $1^1/_2$ Millionen Volt geringer sind als das arithmetische Mittel der Bindungsenergien der geraden Nachbarkerne. Zur Erklärung dieses Unterschiedes dürfte die Störungsenergie zweiter Ordnung (39) genügen. Da wir für diese keinen quantitativen Ansatz machen können, werden wir uns bei der Darstellung der Masseneffekte leichter Kerne im folgenden Paragraphen auf die Methode der linearen Interpolation beschränken.

Es sei hervorgehoben, daß die lineare Interpolation nicht ausreicht, um die Labilität *aller* Kerne mit ungerader Protonen- *und* Neutronenzahl oberhalb N_7^{14} zu erklären. Denn das arithmetische Mittel von $E(Z, N)$ und $E(Z+2, N+2)$ (Formel 33c) wird im allgemeinen (vgl. die obige Abschätzung und die Überlegungen von § 5) tiefer liegen als das arithmetische Mittel von $E(Z+2, N)$ und $E(Z, N+2)$, und $E(Z+1, N+1)$ wird daher tiefer liegen als der Mittelwert der Energien seiner beiden Isobare $(Z+2, N)$ und $(Z, N+2)$. Wenn diese beiden Kerne nahezu dieselbe Energie haben, müßte der Kern $(Z+1, N+1)$ also stärker gebunden sein als beide. Dies ist in der Tat der Fall bei den leichten Kernen H_1^2, Li_3^6, B_5^{10}, N_7^{14}. Dagegen ist F_9^{18} nicht mehr stabil, offenbar weil durch den wachsenden Einfluß der Coulombenergie der Unterschied zwischen seinen beiden Isobaren O_8^{18} und Ne_{10}^{18} zu groß geworden ist (vgl. Fig. 3). Wenn sich aber das Minimum der Bindungsenergie bis zum Neutronenüberschuß Zwei verschoben hat, so müßten Kerne von diesem Typ (etwa K_{19}^{40}) wieder stabil sein; dasselbe müßte sich bei wachsendem Neutronenüberschuß periodisch wiederholen. Da stabile oder nahezu stabile Kerne dieser Art

[1]) Wir messen die Kernenergien durchweg in 10^{-3} ME. Der wahrscheinliche Fehler der empirischen Daten beträgt dann mehrere Einheiten der ersten Stelle nach dem Komma.

nicht bekannt sind[1]), muß man annehmen, daß bei schwereren Kernen infolge des wachsenden *relativen* Einflusses entweder der Störungsenergie zweiter Ordnung oder einer schwachen Anziehung zwischen gleichartigen Teilchen die Methode der linearen Interpolation für Stabilitätsbetrachtungen unzureichend wird.

§ 5. *Halbempirische Darstellung der Massendefekte*[2]).

Um die Ordnung des Erfahrungsmaterials zu erleichtern und einer künftigen quantitativen Theorie die Daten in einer unmittelbarer deutbaren Form zu liefern, versuchen wir nun, den Gang der Kernenergien durch eine Interpolationsformel darzustellen, deren Form theoretisch plausibel ist, während eine Reihe theoretisch unbestimmt bleibender Konstanten durch die Bedingung einer möglichst guten Anpassung an die Erfahrung festgelegt wird. Unter der Energie eines Kerns von Z Protonen und N Neutronen verstehen wir dabei nicht die tiefste Energie, die ein System von Z Protonen und N Neutronen überhaupt annehmen kann, sondern die tiefste Energie des Gebildes, das entsteht, wenn diese $N+Z$ Teilchen sämtlich auf einen Raum von Kerndimensionen zusammengedrängt werden, vorausgesetzt, daß die Lebensdauer dieses Gebildes groß ist gegen die reziproken Kernfrequenzen. Diese Definition ist notwendig, wenn wir die Energien der α-Strahler (genauer aller schweren Kerne) einbeziehen wollen; denn es ist z. B. der tiefste Zustand des Systems von 84 Protonen und 126 Neutronen nicht der α- labile Kern Po_{84}^{210}, auch nicht das System $Pb_{82}^{206} + He_2^4$, in das er zerfällt, sondern, wegen des Minimums der Packungsanteile bei mittleren Kernen, ein System wie etwa $Sn_{50}^{126} + Se_{34}^{84}$ oder $Mo_{42}^{104} + Mo_{42}^{106}$. Bei Gebilden mit einer so kurzen Lebensdauer, daß unsere Definition unanwendbar würde, ist in der Praxis nur die Kenntnis der Energien ihrer Zerfallsprodukte von Interesse; für einige Grenzbetrachtungen müssen wir im folgenden solche Systeme berücksichtigen und verstehen unter ihrer Energie dann die absolut tiefste Energie, die sie annehmen können.

Nach § 3 hat die Energie der schwereren Kerne, die gleich viele Protonen und Neutronen enthalten, die Form

$$E(Z=N) = -\varepsilon\cdot(Z+N) + \eta\cdot 4\pi r^2 + \frac{3}{5}\frac{e^2}{r}\frac{Z^2}{r}\cdot \qquad (41)$$

[1]) K_{19}^{40} und Rb_{37}^{86} haben nach der Vermutung von Klemperer [Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 638, 1935] zwar sehr lange Lebensdauer, aber durchaus normale Zerfallsenergien. — [2]) Die Überlegungen dieses Paragraphen wurden angeregt und stark gefördert durch eine von Herrn H. Euler vorgeschlagene und ausgeführte Darstellung der empirischen Massen leichter Kerne nach der Art der Fig. 3 und die daran anschließenden Diskussionen.

Dabei ist ε die Volumenenergie pro Teilchen und η die Oberflächenspannung pro Flächeneinheit. Für den Kernradius setzen wir

$$r = r_0 (Z + N)^{1/3}. \tag{42}$$

Wir suchen die Energien der (geraden) Kerne mit $Z \neq N$ durch eine ähnlich gebaute Summe einer Volumenenergie, einer Oberflächenenergie und der Coulombschen Energie der Protonen darzustellen:

$$E(Z, N) = E_V + E_O + E_C. \tag{43}$$

Durch eine Rechnung nach dem Muster von § 3 ließe sich der theoretische Verlauf dieser Funktion numerisch bestimmen. Für die erste Orientierung, die wir anstreben, genügt die folgende Annäherung.

In der Näherung von Majorana ist die Energie pro Teilchen unabhängig von $Z + N$ eine Funktion des Verhältnisses N/Z allein. Diese Funktion ist symmetrisch in Z und N und hat ihr Minimum bei $Z = N$. Für kleine Abweichungen von diesem Wert wird sie sich daher quadratisch mit $1 - Z/N$ ändern. Für sehr extreme Werte von Z/N tritt keine Bindung mehr ein. Denn wenn z. B. $N \gg Z$, so ist die kinetische Energie in der Grenze proportional zu $(\varrho_N)^{5/3}$, also unabhängig von Z/N, die potentielle Energie dagegen ist proportional zu ϱ_P und nimmt daher mit Z/N gegen Null ab. D. h. für jedes Z gibt es ein maximales N, bei dem noch ein Kern im oben definierten Sinn entstehen kann. Zusätzliche Neutronen werden nur durch eine schwache „van der Waals-Kraft" oder überhaupt nicht gebunden; durch ihre Hinzufügung wird die Energie des Systems weder merklich vermehrt noch vermindert. Für sehr großen Neutronenüberschuß ist die Energie daher nur von Z abhängig, und zwar ungefähr proportional zu Z. Tragen wir nach der Art der Fig. 1 die Energie (bei festem $Z + N$) als Funktion von $Z - N$ auf, so wird sie demnach in der Nähe der Stellen $Z - N = \pm (Z + N)$, bei denen nur Protonen oder nur Neutronen vorhanden sind und die Bindungsenergie daher nach unseren bisherigen Annahmen verschwindet, linear mit $Z - N$ gehen. Die Steilheit dieses linearen Verlaufs steht in keinem einfachen Zusammenhang mit der Breite des Minimums bei $N = Z$. Wir brauchen also eine Funktion mit wenigstens zwei willkürlichen Konstanten, um zwischen beiden Gebieten näherungsweise richtig interpolieren zu können. Wir wählen die Form einer Hyperbel

$$E_V = -\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}\,(Z + N) + \sqrt{\alpha^2 (Z + N)^2 + \beta^2 (Z - N)^2}. \tag{44}$$

Die Funktion verschwindet für $Z - N = \pm (Z + N)$ und lautet in der Nähe dieser Stellen

$$E_V \simeq -\frac{2\beta^2 Z}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}. \tag{45}$$

Für $Z = N$ folgt

$$\varepsilon = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} - \alpha. \tag{46}$$

Da die Oberflächenspannung mit der mittleren kinetischen Energie und diese mit der gesamten Bindungsenergie in einer rohen Näherung proportional geht, werden wir keinen zu großen Fehler machen, wenn wir für sie dieselbe Abhängigkeit von Z/N ansetzen wie für E_V. Unter Berücksichtigung von (42) erhalten wir

$$E_O = \left(\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} - \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 \frac{(Z-N)^2}{(Z+N)^2}}\right) \gamma (Z+N)^{2/3}. \tag{47}$$

Zur Berechnung der Coulombenergie müssen wir die Änderung des Kernradius mit Z/N kennen. In der Näherung von Majorana nimmt das Kernvolumen von seinem Minimalwert bei $Z = N$ bis zu einem anderen, endlichen Wert bei dem Verhältnis Z/N, jenseits dessen der Kern als *ein* Gebilde nicht mehr existenzfähig ist, monoton zu. Wir wählen als rechnerisch einfachsten Ansatz eine lineare Änderung von $1/r$ mit $|Z-N|$:

$$E_C = \frac{3e^2}{5} \frac{Z^2}{r_0 (Z+N)^{1/3}} \left(1 - \delta \frac{|Z-N|}{Z+N}\right). \tag{48}$$

Eine in § 3 nicht berücksichtigte Korrektur, die vor allem für leichtere Kerne wichtig wird, liefert ferner der durch die Coulombsche Wechselwirkung veranlaßte Austausch der Protonen[1]). Er bewirkt eine zusätzliche Energiedichte[2])

$$F_A = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} e^2 \varrho^{4/3}. \tag{49}$$

Bei der Annahme einer homogenen Dichteverteilung der Protonen, die wir auch der Berechnung der Coulombenergie zugrunde gelegt haben, ergibt sich daraus eine Zusatzenergie

$$E_A = -\frac{3e^2}{2^{4/3}} \frac{Z^{4/3}}{r}. \tag{50}$$

Schließlich müssen wir beachten, daß alle bisher abgeleiteten Formeln nur in dem Grenzfall gelten, in dem Z und N groß sind gegen Eins. Die Thomas-Fermi-Methode legt ja stets die Annahme großer Teilchenzahlen zugrunde; sie gibt daher keine Auskunft darüber, ob die Flüssigkeitsenergie zu $(Z+N)$ oder etwa zu $(Z+N-\text{const})$ proportional ist. Betrachten wir unsere Formeln als Anfang einer Entwicklung der Kernenergien nach fallenden Potenzen der Teilchenzahl, so müßten wir also das zweite Glied

[1]) Den Hinweis auf den Einfluß dieses Effektes verdanke ich Herrn S. Flügge. — [2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929; vgl. H. Jensen, ebenda **89**, 713, 1934.

dieser Entwicklung noch kennen. Ein theoretischer Ansatz dafür läßt sich schwer angeben. Heisenberg (Solvay-Bericht) hat das Glied so groß gewählt, daß es den Anstieg der Astonschen Kurve der Packungsanteile (vgl. Fig. 5) bei leichten Kernen qualitativ richtig wiedergab. Da wir diesen Anstieg in der Hauptsache der Wirkung der Oberflächenspannung zuschreiben, müssen wir den Verlauf der Massendefekte der leichten Kerne mehr im einzelnen verfolgen, um die beiden Effekte voneinander zu trennen. Die empirischen Massen scheinen heute genau genug bekannt zu sein, um ziemlich eindeutige Schlüsse zu ermöglichen.

Wir haben somit sechs Konstanten zur Verfügung (α, β, γ, δ, r_0 und die Konstante des zweiten Entwicklungsgliedes der Flüssigkeitsenergie). Das Erfahrungsmaterial, das wir darstellen müssen, enthält die 17 Massendefekte leichter Kerne, die durch Zertrümmerungsversuche sehr genau bekannt sind (Tabelle 4, Fig. 3), die Lage des Energieminimums als Funktion des Atomgewichts (die Gamowsche[1]) „Rinne", Fig. 4), die Astonschen Packungsanteile (Fig. 5), die Zerfallsenergien der radioaktiven Kerne und die Kernradien. Es gibt im wesentlichen zwei konsequente Wege zur Auswertung dieses Materials, je nachdem, ob man mit der Darstellung der leichten oder der schweren Kerne beginnt. Man kann die Konstanten so bestimmen, daß die Energien und Stabilitätsverhältnisse (radioaktive Zerfallsenergien) der Kerne zwischen $Z = 3$ und $Z = 8$ mit sehr großer Genauigkeit dargestellt werden; die mit diesen Konstanten berechneten Massendefekte der schweren Kerne weisen jedoch Fehler bis zu 20% auf. Man könnte umgekehrt durch geeignete Wahl der sechs Konstanten etwa die „Rinne" und die Kurve der Packungsanteile jeweils an drei Punkten exakt darstellen; die Massendefekte der leichtesten Kerne werden dann merklich ungenauer wiedergegeben. Für die Kernradien erhält man in beiden Fällen plausible Werte.

Das geschilderte Ergebnis ist genau das, was man zu erwarten hat, wenn die Energien im großen den angenommenen glatten Funktionen folgen, im einzelnen aber periodische Schwankungen zeigen[1]). Der zweite Weg wird die theoretisch richtigeren Werte der Konstanten liefern, da er über die individuellen Eigenschaften abgeschlossener Schalen mittelt; dagegen liefert der erste Weg eine Interpolationsformel, die auch zur Voraussage noch unbekannter Massendefekte und Zerfallsenergien leichter Kerne geeignet ist.

Der erste, beiden Methoden gemeinsame Schritt ist die Bestimmung des zweiten Gliedes in der Entwicklung der Energie nach fallenden Potenzen

[1]) G. Gamow, ZS. f. Phys. **89**, 592, 1934.

der Teilchenzahl. Fig. 2 stellt die Massendefekte der Kerne mit $Z = N - 1$ von H_1^3 bis O_8^{17} als Funktion des Atomgewichts $(Z + N)$ dar[1]). Die Punkte von Li_3^7 bis O_8^{17} liegen sehr genau auf einer Geraden, die aber die Abszissenachse nicht bei $Z + N = 0$, sondern etwa bei $Z + N = 3$ schneidet. Zur ersten groben Annäherung vernachlässigen wir die Abweichung des Verhältnisses N/Z von 1, suchen die Energien also durch die Formel (41) darzustellen. Von der Coulombenergie, die bei leichten Kernen klein ist, sehen wir zunächst ebenfalls ab. Wenn wir nun fordern, daß sowohl der Betrag wie die Ableitung der Energie nach $(Z + N)$ etwa an der Stelle des Kerns N_7^{15} durch (41) richtig dargestellt werden solle, erhalten wir zwei Beziehungen zwischen ε und η. Wir können also die Oberflächenspannung näherungsweise berechnen und als Korrektur an den empirischen Energien anbringen. Die Werte, die wir dann erhalten, haben wir als die angenäherten Volumenenergien aufzufassen. Sie liegen wieder ziemlich gut auf einer Geraden (die kleine Abweichung läßt sich durch die Coulombenergie erklären), die nunmehr ziemlich genau durch den Punkt $Z + N = 1$ geht. Wir hätten also zu schließen, daß die Flüssigkeitsenergie ungefähr zu $(Z + N - 1)$ proportional ist.

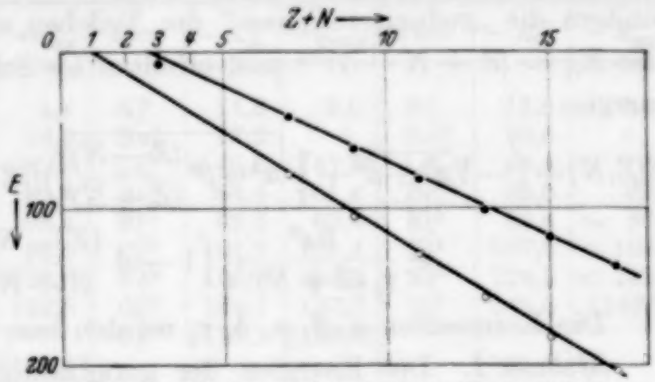


Fig. 2. Wahre und reduzierte Massendefekte der Kerne mit $Z = N - 1$ als Funktion des Atomgewichts.

Dieses Ergebnis ist insofern theoretisch befriedigend, als damit auch die Grenzfälle der allereinfachsten Kerne in der Formel enthalten sind. Für ein einzelnes Proton oder Neutron muß sich ja gerade der Massendefekt Null und für das Deuteron ungefähr gerade einmal, für H_1^3 und He_2^3 ungefähr gerade zweimal die elementare Bindungsenergie zwischen zwei ungleichen Teilchen ergeben. Obwohl wegen der Vernachlässigung der höheren Glieder in der Entwicklung nach $1/(Z + N)$ darin keine strenge Begründung gesehen werden kann, setzen wir daher im folgenden E_V proportional zu $(Z + N - 1)$. Eine entsprechende Änderung für den Ansatz der Oberflächenspannung wird durch den Umstand nahegelegt, daß auch die mittlere

[1]) Die Kerne mit $Z = N$ zeigen wegen des Unterschiedes der geraden und ungeraden Teilchenzahlen zu große *scheinbare* Unregelmäßigkeiten, um zur ersten Orientierung dienen zu können.

kinetische Energie näherungsweise proportional zu $(Z + N - 1)$ sein muß, da wegen der Abseparierung der Schwerpunktsbewegung nur $3 \cdot (Z + N - 1)$ unabhängige Freiheitsgrade für die Teilchenbewegung im Kern vorhanden sind (oder anders gesagt, da man im Ausdruck $Mv^2/2$ nicht die wirkliche, sondern die „reduzierte Masse" der Teilchen einsetzen muß). Wir setzen also $E_0 \sim (Z + N - 1)^{2/3}$ und erhalten als Schlußformel für die Gesamtenergie:

$$E(Z,N) = \left(-\sqrt{\alpha^2+\beta^2} + \sqrt{\alpha^2+\beta^2\frac{(Z-N)^2}{(Z+N)^2}}\right)[(Z+N-1) - \gamma(Z+N-1)^{2/3}] + \frac{3e^2}{r_0(Z+N)^{1/3}}\left(1-\delta\frac{|Z-N|}{Z+N}\right)\left[\frac{Z^2}{5} - \left(\frac{Z}{2}\right)^{4/3}\right]. \quad (51)$$

Die Konstanten α, β, γ, δ, r_0 wurden nun auf zwei Wegen bestimmt.

Methode I. Die Energien der geradzahligen leichten Kerne werden zugrunde gelegt. δ wird vernachlässigt, r_0 willkürlich gleich 0,45 gewählt (wäre die Dichte in den Kernen konstant, so würde aus den effektiven Radien der α-Strahler etwa $r_0 = 0{,}5$ folgen). $\varepsilon = \sqrt{\alpha^2+\beta^2} - \alpha$ und γ werden aus der Bedingung bestimmt, daß die Energien von C_6^{12} und O_8^{16} genau dargestellt werden sollen. Eine zweite Beziehung zwischen α und β [die „Breite" der Hyperbel (44)] liefert die Bedingung, die Bindungsenergie von C_6^{14} solle etwas geringer sein als die empirische Bindungsenergie von N_7^{14}. Der Vergleich der theoretischen Energien der übrigen leichten Kerne [der geradzahligen nach (51), der ungeradzahligen nach der linearen Interpolation von § 4] zeigt, daß nur geringe nachträgliche Änderungen der gewonnenen α und β notwendig sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und 5 und in Fig. 3 angegeben.

Tabelle 3. Konstanten in (51).

Nach Methode I.	Nach Methode II.
$\alpha = 1{,}6$	$\alpha = 2{,}6$
$\beta = 13{,}9$	$\beta = 18{,}4$
$\gamma = 0{,}6$	$\gamma = 1{,}07$
$(\delta = 0)$	$\delta = 1{,}1$
$r_0 = 0{,}45$	$r_0 = 0{,}42$

Methode II. Die Z/N-Werte (die „Rinne") und die Packungsanteile der schweren Kerne werden zugrunde gelegt. Zur Abkürzung der Rechnung wurden α und β aus dem rohen Wert $\varepsilon = 16$, der sich in § 3 ergab (Tabelle 2) und aus der Bedingung $E(C_6^{14}) > E(N_7^{14})$ von vornherein festgelegt. γ, δ und r_0 wurden bestimmt aus den Massendefekten von O_8^{16} und Hg_{80}^{200} nach (51) und aus der Bedingung

$$\left(\frac{\partial E(80,120)}{\partial(Z-N)}\right) = 0, \quad (52)$$

die besagt, daß Hg_{80}^{200} gerade die tiefste bei $Z + N = 200$ mögliche Energie hat. Die Ergebnisse zeigen Fig. 4 und 5.

Tabelle 4. Massendefekte der leichten Kerne nach Methode I.

Kern	$-E_{th}$	Kern	$-E_{th}$	$-E_{exp}$	Kern	$-E_{th}$	$-E_{exp}$	Kern	$-E_{th}$	$-E_{exp}$
		H_1^2	5,9	2,4	H_1^3	11,8	9,0	H_1^4	13,6	?
He_2^3	11,8	He_2^4	23,6	29,8	He_2^5	27,2	?	He_2^6	30,8	?
Li_3^5	26,4	Li_3^6	35,9	33,5	Li_3^7	45,2	41,3	Li_3^8	48,4	?
Be_4^7	44,6	Be_4^8	59,7	59,4	Be_4^9	64,4	61,4	Be_4^{10}	69,0	68,5
B_5^9	62,8	B_5^{10}	72,6	68,4	B_5^{11}	82,6	80,4	B_5^{12}	86,4	$\sim$ 86,6
C_6^{11}	80,8	C_6^{12}	96,1	96,6	C_6^{13}	101,7	101,2	C_6^{14}	107,3	$<$ 108,6
N_7^{13}	99,4	N_7^{14}	109,7	108,6	N_7^{15}	120,0	119,4	N_7^{16}	124,5	$<$ 132,8
O_8^{15}	117,3	O_8^{16}	132,6	132,8	O_8^{17}	139,1	137,3	O_8^{18}	145,6	(142,9)
F_9^{17}	135,8	F_9^{18}	146,5	?	F_9^{19}	157,1	(157,9)			
		Ne_{10}^{20}	168,5	(169,6)						

Nicht aus Zertrümmerungsversuchen gewonnene experimentelle Massendefekte sind eingeklammert.

Der Fehler der theoretischen Energien in Tabelle 4 ist für alle Kerne mit gerader Ladung *und* Masse außer He_2^4 und dem unsicheren bandenspektroskopischen Wert O_8^{18} unter 1%, d. h. innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Daß sich die Energie von He_2^4 mit unserer Methode nicht richtig ergeben würde, war zu erwarten. Sehr bemerkenswert ist aber, daß schon Be_4^8 sehr gut dargestellt wird. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß man schon für die Kerne Be_4^8, C_6^{12} usw. nicht anzunehmen braucht, die Protonen und Neutronen seien im Kern in erster Näherung in α-Teilchen zusammengefaßt. In derselben Richtung weist die Tatsache, daß die Massendefekte der Kerne mit $Z = N - 1$ keine Andeutung einer Periodizität mit der Zahl vier zeigen; die großen energetischen Unterschiede zwischen Be_4^8, C_6^{12}, O_8^{16} einerseits und Li_3^6, B_5^{10}, N_7^{14} hätten demnach nichts mit der

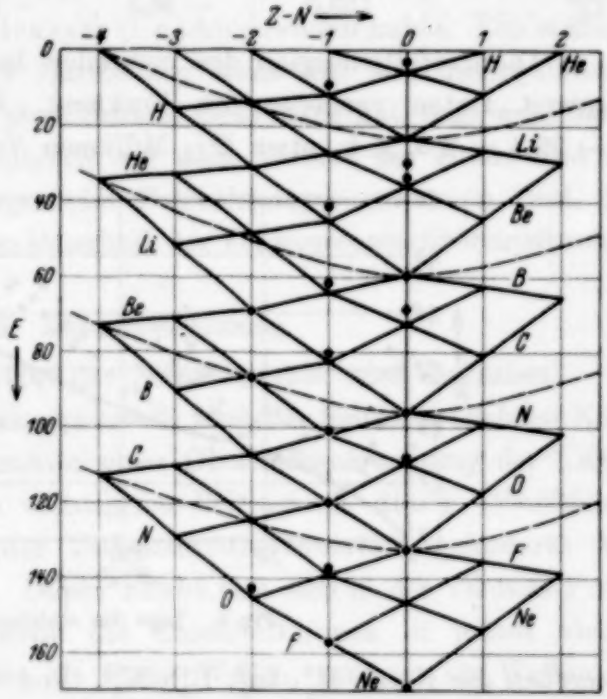


Fig. 3. Massendefekte leichter Kerne (Punkte experimentell, Geradennetz theoretisch).

Bildung von α-Teilchen im Kern zu tun, sondern könnten ebensogut der Bildung unabhängiger Zweierschalen der Protonen und Neutronen zugeschrieben werden. Die lineare Interpolation bewährt sich für Kerne ungerader Masse oberhalb C_6^{13} sehr gut. Der Fehler liegt für drei Kerne unter 1%; O_8^{17} fällt aus der Reihe und müßte wahrscheinlich experimentell etwas tiefer liegen. Für leichtere Kerne müßten die Geraden (vgl. Fig. 3) bei den Kernen mit ungerader Masse etwas nach oben durchknicken (Störung zweiter Ordnung), ebenso bei den Kernen mit gerader Masse aber ungerader Ladung. Berücksichtigt man diese Korrektur, die bei N_7^{14} 1,1 Einheiten beträgt, so wird F_9^{18} gerade labil gegen Zerfall in O_8^{18}.

Tabelle 5. Aufteilung der Energie in Summanden nach Methode I.

Kern	$-E_V$	$-E_O$	$-E_C$	$-E_A$	$-E_{th}$
He_2^4	37,2	— 14,1	(— 1,8)	(2,3)	23,6
Be_4^8	87,0	— 26,1	— 5,8	4,6	59,7
C_6^{12}	136,5	— 35,9	— 11,4	6,9	96,1
O_8^{16}	186,2	— 44,4	— 18,4	9,2	132,6
Ne_{10}^{20}	235,9	— 52,2	— 26,7	11,5	168,5
O_8^{18}	200,3	— 45,8	— 17,7	8,8	145,6
C_6^{16}	153,0	— 36,5	— 10,2	6,2	112,5

Die Zerfallsenergien der instabilen Isotope sind mit der Erfahrung, soweit Daten vorliegen, im Einklang. Z. B. $E(N_7^{13}) - E(C_6^{13}) = 101{,}7 - 99{,}4 = 2{,}3$, d. h. etwa $2^1/_2$ Millionen Volt. Sehr hohe Zerfallsenergien

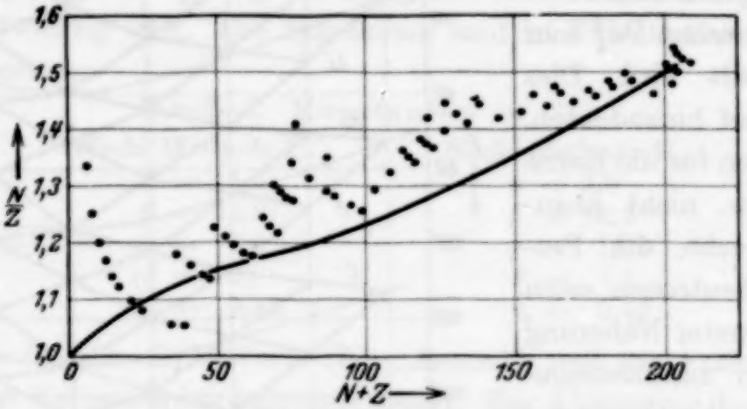


Fig. 4. Lage der stabilen Isotope.

ergeben die Kerne H_1^4, Li_3^8, B_5^{12}, N_7^{16}. Von dem Kern N_7^{16} ist bekannt, daß er sehr schnell zerfällt, was auf hohe Zerfallsenergie hindeutet. B_5^{12} scheint Elektronen mit Energien bis zu 11 Millionen Volt zu emittieren[1]); aus Ta-

[1]) H. R. Crane, L. A. Delsasso, W. A. Fowler, C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **47**, 887, 1935.

belle 4 folgt $E(B_5^{12}) - E(C_6^{12}) = 9{,}7 \cdot 10^{-3}$ ME., also ebenfalls nahezu $11 \cdot 10^6$ e-V. Li_3^8 müßte sogar unter Abgabe von Elektronen mit maximal $11{,}3 \cdot 10^{-3}$ ME. Energie in Be_4^8 zerfallen.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung in Fig. 4 und 5 ist noch nicht völlig befriedigend, wenn auch die großen Züge richtig

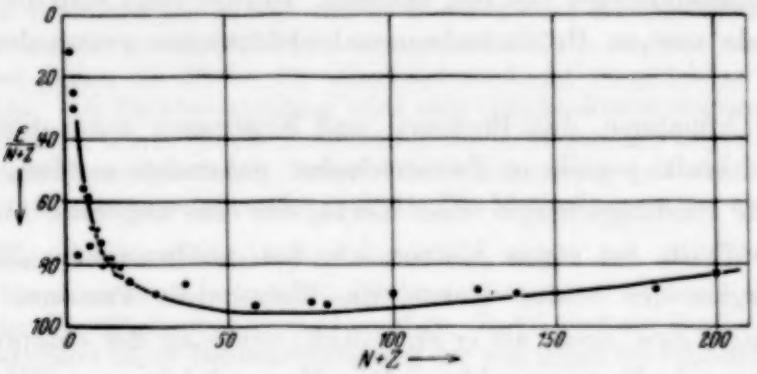


Fig. 5. Verlauf der Packungsanteile.

wiedergegeben sind. Vielleicht läßt sich die Übereinstimmung durch eine konsequentere Durchführung der Methode II noch verbessern; vielleicht äußert sich hier aber auch schon das Phänomen des Schalenabschlusses, auf das Gamow (l. c.) und Elsasser (l. c.) hingewiesen haben. Das stärkste Argument dafür, daß unsere Darstellung nicht nur eine Interpolationsformel ist, sondern konkrete physikalische Bedeutung hat, liegt wohl darin, daß die Kernradien, die lediglich aus dem Verlauf der Rinne und der Packungsanteile durch energetische Betrachtungen gewonnen sind, mit den direkt bestimmten Radien innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

§ 6. Zusammenfassung.

§ 1. Der allgemeine Verlauf der Massendefekte wird diskutiert.

§ 2. Der Anstieg der Packungsanteile nach der Seite der leichten Kerne hin läßt sich durch die Annahme einer Oberflächenspannung der „Kernflüssigkeit" darstellen. Den wichtigsten Beitrag zu dieser Oberflächenspannung liefert die von der Unbestimmtheitsrelation geforderte Verschmierung des Kernrandes. Dieser Effekt läßt sich in der Thomas-Fermi-Methode berücksichtigen, wenn die Eigenfunktionen in jedem kleinen Teilvolumen des Kerns nicht als ebene Wellen, sondern als Wellen mit linear variierender Amplitude angesetzt werden. Es ergibt sich ein Zusatzglied zur kinetischen Energie von der Form

$$\frac{h^2}{32\pi^2 M} \frac{(\mathrm{grad}\, \varrho)^2}{\varrho}.$$

§ 3. Setzt man das Austauschpotential zwischen Neutron und Proton in der Form $J(r) = ae^{-br}$ an, so ergibt die Forderung, daß der Massendefekt von Sauerstoff richtig dargestellt werden solle, eine Beziehung zwischen a und b (Tabelle 1). Man erhält eine wesentlich stärkere Anziehung als diejenige, die man nach der genaueren Rechnung von Wigner zur Erklärung des Massendefekts von He_2^4 braucht. Daraus folgt, daß die Thomas-Fermi-Methode nur zu Größenordnungsabschätzungen verwendet werden darf.

§ 4. Die Annahme, daß Protonen und Neutronen unter dem Einfluß der Austauschkraft jeweils in Zweierschalen gebunden werden, führt zu der Regel: die Bindungsenergie eines Kerns, der eine ungerade Anzahl von Neutronen enthält, ist etwas kleiner als das arithmetische Mittel der Bindungsenergien der beiden Kerne, die ebensoviele Protonen und ein Neutron weniger bzw. mehr als er enthalten; sowie zu der entsprechenden Regel für ungerade Protonenzahlen. Der Massendefekt von N_7^{14} und das Nichtvorhandensein der Kerne dieses Typs im Gebiet der schwereren Elemente läßt sich nach dieser Regel plausibel machen. Die Einführung von beträchtlichen Kräften zwischen gleichartigen Teilchen erscheint demnach als unnötig.

§ 5. Die Massendefekte der Kerne von gerader Ladung und Masse (und, durch Interpolation nach der Regel von § 4, auch die der übrigen Kerne) lassen sich als Summe von drei einfachen Funktionen der Teilchenzahlen darstellen, die anschaulich die Volumenenergie der Kernflüssigkeit, die Oberflächenspannung und die (um ein Austauschglied korrigierte) Coulombsche Abstoßungsenergie der Protonen bedeuten. Dabei muß angenommen werden, daß die Flüssigkeitsenergie nicht zum Atomgewicht $(Z + N)$, sondern zu $(Z + N - 1)$ proportional ist. Es ergibt sich eine Darstellung des Verlaufs der Massendefekte und der Verhältniszahlen N/Z, die als Zusammenfassung der empirischen Daten über die Größe der Kernenergien betrachtet werden kann, und eine etwas abweichende Interpolationsformel für das Gebiet der leichten Kerne (bis Ne_{10}^{20}), die eine ziemlich genaue Voraussage von Massendefekten und Zerfallsenergien gestatten dürfte.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Heisenberg für seine ständige Unterstützung und Beratung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken. Ebenso danke ich Herrn Wang Foh-san für die Ausführung der mühsamen numerischen Rechnungen von § 3, sowie Herrn Euler und Herrn Flügge für mehrere wichtige Anregungen und Diskussionen.

Zum Aufbau der leichten Atomkerne.

Von **S. Flügge** in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1935.)

Die in der vorstehenden Arbeit von v. Weizsäcker durchgeführte Erweiterung des Majoranaschen Modells wird sinngemäß auf die leichten Atomkerne übertragen, bei denen die Dicke der Oberflächenschicht vergleichbar wird mit dem Kernradius. Als Dichteverteilung wird eine Glockenkurve zugrundegelegt (§ 2). Die berechneten Werte für die Konstanten des Kraftgesetzes zeigen, wie immer bei der Thomas-Fermi-Methode, keine Übereinstimmung mit den Wignerschen Werten, wohl aber untereinander (§ 3, 4). Die Methode gestattet eine Berechnung der Radien der Atomkerne (§ 4), wobei sich zeigt, daß das $\sqrt[3]{Z}$-Gesetz für die leichten Kerne nicht mehr zutrifft, sondern zu ergänzen ist durch ein Zusatzglied, das von der Oberflächenspannung herrührt. In § 5 wird der Einfluß der Coulombkräfte diskutiert unter Berücksichtigung der von ihnen herrührenden Austauschkräfte zwischen den Protonen. § 6 enthält die Durchführung des Verfahrens für ein anderes Kraftgesetz zwischen Neutron und Proton.

§ 1. *Problemstellung.*

Die Behandlung der Atomkerne nach der Thomas-Fermi-Methode in der Form von Majorana[1]) hat zwei erhebliche Mängel. Erstens ist der Produktansatz für die Eigenfunktionen eine relativ schlechte Näherung. Zweitens ignoriert sie den quantenmechanischen Zusammenhang zwischen räumlicher Variation der Wellenfunktion und kinetischer Energie und führt daher zu einem unstetigen Abfall der Dichte am Rande des Kerns von dem im Innern konstanten Wert auf Null (Fig. 1a). Berücksichtigt man nach v. Weizsäcker[2]) diesen Zusammenhang, so erhält man einen allmählichen Abfall (Fig. 1b), der sich über eine Oberflächenschicht erstreckt, deren Dicke von der Größenordnung $\hbar/\sqrt{2ME}$ (M = Masse, E = mittlere Energie eines Teilchens) ist. Die hinzutretende Korrektur äußert sich anschaulich in einer zusätzlichen „Oberflächenspannung" zur Gesamtenergie des „Flüssigkeitstropfens", als welcher der Atomkern im Sinne von Gamow aufgefaßt werden kann.

Die genaue Dicke der Oberflächenschicht kann durch ein Variationsverfahren bestimmt werden. Dabei setzt Weizsäcker voraus, daß diese Schichtdicke klein ist im Verhältnis zum Kernradius, wodurch das Problem eindimensional wird. Bei schweren Kernen ist dies zweifellos richtig; bei leichteren dagegen ändert sich die Schichtdicke nicht wesentlich, während

[1]) E. Majorana, ZS. f. Phys. **82**, 137, 1933; C. Wick, Cim. (N. S.) **11**, 227, 1934. — [2]) C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **96**, 431, 1935.

der Kernradius abnimmt; bereits bei Sauerstoff sind beide von der gleichen Größenordnung. Das Weizsäckersche Verfahren, das die Schicht als eben ansieht, ist dann nicht mehr statthaft. Andererseits besteht gerade bei den leichten Atomkernen ein Interesse an dem Einfluß der Oberflächenspannung, da dieser mit sinkender Ordnungszahl Z steigt (bei Weizsäcker: wie das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, d. h. wie $1/R$ oder etwa wie $Z^{-1/3}$). Ein Blick auf die Kurve der Packungsbrüche von Aston[1]) zeigt, daß dieser Einfluß mindestens von etwa $Z = 20$ an abwärts sich merkbar in den Massendefekten äußert.

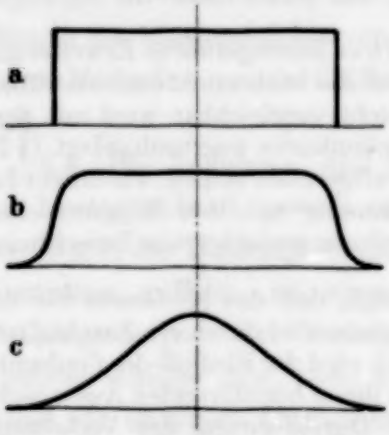


Fig. 1. Dichteverteilung im Atomkern:
a) bei Majorana,
b) bei Weizsäcker,
c) in der vorliegenden Arbeit.

Es dürfte daher zweckmäßig sein, für die Behandlung der leichten Kerne von vornherein auf die Auftrennung in Oberflächenschicht und Innengebiet konstanter Dichte zu verzichten. Wir legen statt dessen eine Gaußsche Verteilung zugrunde (Fig. 1c) und behandeln das vollständige dreidimensionale, kugelsymmetrische Problem auf Grund des Weizsäckerschen Ansatzes.

§ 2. Das Prinzip der Methode.

Wir beschränken uns auf die Fälle, in denen die Zahl der Protonen (Z) gleich ist der der Neutronen (N), was für eine große Zahl leichter Kerne zutrifft, und beschreiben sowohl die Protonen- als die Neutronenflüssigkeit durch je eine mittlere Dichte, deren Quadratwurzel wir mit ψ bezeichnen. Ferner sollen zunächst alle Kräfte außer der Wechselwirkung zwischen Neutron und Proton vernachlässigt werden. Dann dürfen wir annehmen, daß für beide Teilchensorten die gleiche Dichteverteilung besteht, nämlich

$$\psi_{\text{Proton}} = \psi_{\text{Neutron}} = \psi = A \cdot e^{-\frac{r^2}{R^2}}. \tag{1}$$

Dabei wird die Konstante A aus der Normierungsforderung (Z Teilchen jeder Art) bestimmt zu

$$A^2 = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \frac{Z}{R^3}. \tag{2}$$

[1]) F. Aston, Mass spectra and isotopes. London 1933. S. 167.

A^2 hat die anschauliche Bedeutung der Dichte im Kernmittelpunkt; da die Kernradien ungefähr wie $\sqrt[3]{Z}$ wachsen, ist sie einigermaßen unabhängig von Z.

Der Gedankengang unseres Verfahrens ist folgender: Geben wir das Kraftgesetz zwischen Neutronen und Protonen vor, so wird die Dichte der potentiellen Energie eine durch dies Kraftgesetz bestimmte Funktion der Dichte: $U(\psi)$. Die Dichte der kinetischen Energie hängt nicht von dem Kraftgesetz ab. Da die erste Ableitung $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}r$ eingeht, hat sie die Form $T(\psi, \psi')$. Die Gesamtenergie des Systems (sie ist negativ, nämlich gleich dem Massendefekt) wird also

$$E = 4\pi \int_0^\infty (U + T)\, r^2\, \mathrm{d}r. \tag{3}$$

Unsere Aufgabe besteht nun darin, *die Dichteverteilung so zu bestimmen, daß die Energie des Gesamtsystems möglichst klein wird.* Dies strenge Variationsprinzip

$$\delta \int_0^\infty [T(\psi, \psi') + U(\psi)]\, r^2\, \mathrm{d}r = 0$$

zur Bestimmung von ψ vereinfacht sich, nachdem wir für ψ die Gestalt (1) gefordert haben, zu einem Ritzschen Verfahren zur Bestimmung des Parameters R; die zweite Grundgleichung wird also

$$0 = \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial R}(U + T)\, r^2\, \mathrm{d}r. \tag{4}$$

Die beiden Grundgleichungen (3) und (4) unserer Methode enthalten die Größen Z, E und R; außerdem geht die spezielle Form des Kraftgesetzes ein. Ist dies bekannt, so gestatten sie die Berechnung des Massendefektes (E) und Radius (R) für jedes Z. Als Kraftgesetz kann man z. B. das von Wigner angegebene mit dem Potential $a \cdot e^{-br}$ benutzen unter Verwendung der von ihm aus den Massendefekten von Deuteron und α-Teilchen bestimmten Werte der Konstanten $a = 107$ und $b = 2{,}90$[1]). Dabei zeigt sich, daß man mit diesem Gesetz nicht in der Lage ist, die empirischen Werte der Massendefekte richtig wiederzugeben.

Wir gehen deshalb anders vor. Wir halten zwar fest an der Form des Kraftgesetzes von Wigner, versuchen aber die Konstanten a und b aus

---

[1]) E. E. Wigner, Phys. Rev. **43**, 252, 1933. Als Einheiten wählen wir für die *Energien*: ein Tausendstel der Energie Mc^2 des Protons, für die *Längen*: den klassischen Elektronenradius $e^2/mc^2 = 2{,}82 \cdot 10^{-13}$ cm.

unseren Grundgleichungen (3) und (4) so zu bestimmen, daß die Massendefekte richtig wiedergegeben werden. Das erreichen wir offenbar, indem wir von Anfang an die empirischen Werte der Massendefekte in unsere Gleichungen einsetzen. Dann bleiben noch drei Unbekannte, nämlich R, a und b. Wäre uns R bekannt, so könnten wir bereits a und b eindeutig bestimmen. Die Unsicherheit in der empirischen Kenntnis der Kernradien ist heute aber noch so groß, daß es sinnvoller ist, etwa verschiedene Werte von a der Reihe nach vorzugeben und dann mit Hilfe unserer Gleichungen zu jedem a für jeden Kern b und R zu bestimmen. Wir erhalten auf diese Weise erstens eine Beziehung zwischen den Konstanten a und b des Kraftgesetzes, und zweitens kommen wir zu Aussagen über den Gang der Kernradien mit Z.

§ 3. Durchführung der Rechnung.

Für die Dichten von kinetischer und potentieller Energie können wir bei Zugrundelegung des $a \cdot e^{-br}$-Gesetzes folgende Ausdrücke benutzen:

$$T = \zeta \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\,\psi}{\mathrm{d}\,r}\right)^2 + \eta\,\psi^{10/3}, \tag{5}$$

$$U = -\vartheta \cdot g(x) \qquad \text{mit} \qquad x = \frac{1}{b}\sqrt[3]{3\,\pi^2\,\psi^2}, \tag{6}$$

mit den Konstanten

$$\zeta = \frac{h^2}{4\,\pi^2\,M}, \qquad \eta = \frac{8\,\pi\,h^2}{5\,M}\left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{5/3} \quad \text{und} \quad \vartheta = \frac{a\,b^3}{6\,\pi^3}, \tag{7}$$

und mit der von Heisenberg[1]) berechneten Funktion

$$g(x) = 4\,x^2 - (1 + 6\,x^2)\ln(1 + 4\,x^2) + 8\,x^3 \arctan 2\,x. \tag{8}$$

In der kinetischen Energie ist $\eta \cdot \psi^{10/3}$ der übliche Ausdruck, der in der Thomas-Fermi-Methode auftritt; der erste Term ist das Korrekturglied, das die Oberflächenspannung liefert[2]). In den Konstanten ζ und η haben wir im folgenden stets die Größe $M/(1 - 1/2\,Z)$ statt der Masse M eingeführt. Dieser Ausdruck geht im Falle des Zweikörperproblems (Deuteron) in den richtigen Ausdruck für die reduzierte Masse über. Für das Mehrkörperproblem ist die Korrektur zwar nicht mehr streng richtig, dürfte aber in erster Näherung den Sachverhalt wiedergeben. Einen erheblichen Einfluß hat sie übrigens nur bei Helium.

---

[1]) W. Heisenberg, Solvay-Bericht 1933, S. 309. — [2]) C. F. v. Weizsäcker, a. a. O.

Gehen wir mit den Ausdrücken (5) bis (8) in die Grundgleichungen (3) und (4) ein, so ergeben die Anteile der kinetischen Energie offenbar nur Integrale vom Typus

$$\int_0^\infty x^{2n}\, e^{-\alpha x^2}\, \mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\cdots\frac{2n-1}{2}\right)\alpha^{-\frac{2n+1}{2}},$$

lassen sich also leicht auswerten. Die Integrale über die potentielle Energie und ihre Ableitung nach R lassen sich auf Funktionen eines dimensionslosen Parameters λ zurückführen:

$$\lambda = \frac{2}{b}\sqrt[3]{3\pi^2 A^2} = 2\sqrt[3]{3\pi^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{Z^{1/3}}{bR}. \tag{9}$$

Man führt hierzu etwa als Integrationsvariable $y = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{r}{R}$ ein; dann wird das Argument von (8) $x = \frac{1}{2}\lambda\, e^{-y^2}$. In dem in (3) auftretenden Integral über die Dichte der potentiellen Energie führt man zweckmäßig zunächst eine partielle Integration aus, durch die die einfachere Ableitung der Funktion g im Integranden erscheint. Auf diese Weise erhalten wir schließlich[1]):

$$Z^{-2/3}\left\{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}\zeta\cdot Z + \frac{1}{5}\left(\frac{3}{5}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{2}{\pi}\right)^{5/2}\eta Z^{5/3}\right\} = \frac{8}{\pi^4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}(3\pi^2)^{1/3}\, a\, b\, R^3\, K(\lambda). \tag{10}$$

$$E = \frac{3\pi}{2}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\frac{1}{R^2}\left\{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}\zeta\cdot Z + \frac{1}{5}\left(\frac{3}{5}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{2}{\pi}\right)^{5/2}\eta Z^{5/3}\right\} - 4\pi\vartheta\left(\frac{3}{2}\right)^{3/2}R^3\, M(\lambda). \tag{11}$$

Dabei bedeutet

$$K(\lambda) = -\int_0^\infty (2y^4 - y^2)\, e^{-2y^2}\left\{\lambda\, e^{-y^2}\arctan\left(\lambda\, e^{-y^2}\right) - \ln\left(1+\lambda^2 e^{-2y^2}\right)\right\}\mathrm{d}y, \tag{12}$$

$$M(\lambda) = 2\lambda^2\int_0^\infty y^4\, e^{-2y^2}\left\{\lambda\, e^{-y^2}\arctan\left(\lambda\, e^{-y^2}\right) - \ln\left(1+\lambda^2 e^{-2y^2}\right)\right\}\mathrm{d}y. \tag{13}$$

Wir wollen endlich noch in die so gewonnenen Gleichungen die numerischen Werte der Konstanten einführen. Dann kommen wir zu folgenden Schlußformeln:

$$a\, b\, R^3\, K(\lambda) = \alpha, \tag{14}$$

$$a\, b^3\, R^3\, M(\lambda) = \gamma + \frac{\beta}{R^3}, \tag{15}$$

$$\lambda = \frac{4{,}93\cdot Z^{1/3}}{bR} \tag{16}$$

[1]) E. Madelung, ZS. f. Phys. **57**, 574, 1929, Fußnote.

mit den nur von Z und E abhängigen Größen:

$$\alpha = \left(1 - \frac{1}{2Z}\right)(3{,}63\,Z^{1/3} + 2{,}05\,Z), \tag{17}$$

$$\beta = 36{,}5\,\alpha\,Z^{2/3}, \tag{18}$$

$$\gamma = -8{,}05\,E \quad (>0). \tag{19}$$

Die in unseren Formeln (14) und (15) auftretenden Integrale (12) und (13) lassen sich nicht elementar auswerten. Für kleine Werte von λ kann man sie in konvergente Reihen vom Konvergenzradius $|\lambda| < 1$ entwickeln; für sehr große λ lassen sich asymptotische semikonvergente Entwicklungen angeben. Wir werden die Integrale für unsere Rechnungen vor allem im Gebiet $2 < \lambda < 4$ brauchen, wo diese beiden Methoden versagen. Deshalb wurden die Integrale in diesem Gebiet für verschiedene Werte von λ numerisch berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

λ	$K(\lambda)$	$M(\lambda)$	$\frac{\lambda}{K(\lambda)}$	$\frac{M(\lambda)}{\lambda^2 K(\lambda)}$
0	0	0	∞	1,00
1,0	0,001 52	0,001 84	668	1,21
1,5	0,005 02	0,015 8	299	1,40
2,0	0,010 36	0,066 3	193	1,60
2,5	0,016 99	0,193	147,3	1,82
3,0	0,024 36	0,443	123,3	2,03
4,0	0,041 41	1,558	96,7	2,35

§ 4. Ergebnisse.

Wir können dazu übergehen, die Formeln (14) bis (19) zur Beantwortung der gestellten Fragen zu benutzen. Wir geben also Z und E für jeden Kern vor und setzen dann verschiedene Werte von a in die Formeln (14) bis (19) ein. Auf diese Weise erhalten wir für jeden Kern zu jedem a-Wert ein Wertepaar b, R. Die Energien E wurden für die Kerne $Z \leqq 8$ den neuen Kernmassen entnommen, die Bethe aus Umwandlungsprozessen bestimmte[1]). Für Neon wurde der Astonsche massenspektroskopische Wert[2]) übernommen, für Silicium ein gegenüber dem aus der Astonschen Massenbestimmung folgenden Wert 250 etwas verringerter, der mit anderen Überlegungen besser in Einklang zu stehen scheint. Übrigens ist diese Änderung ohne merklichen Einfluß auf das Ergebnis. In der Tabelle 2 sind die benutzten Massendefekte zusammengestellt.

---

[1]) H. Bethe, Phys. Rev. **47**, 633, 1935. — [2]) F. Aston, a. a. O., S. 235.

Tabelle 2. Energien.

Z	Element	Masse	$-E$	Z	Element	Masse	$-E$
2	He	4	29,8	7	N	14	108,6
3	Li	6	33,4	8	O	16	132,8
5	B	10	68,4	10	Ne	20	169
6	C	12	95,9	14	Si	28	247

Auf dieser Grundlage ergaben sich zu verschiedenen a-Werten die folgenden Werte für b (Tab. 3):

Tabelle 3. Werte von b für verschiedene Werte von a.

Element \ a	107	134	167	201	234
He	$b = 1{,}59$	1,87	2,22	2,54	2,81
Li	1,73	2,06	2,39	2,69	2,97
B	1,71	2,02	2,37	2,71	2,99
C	1,65	1,95	2,31	2,66	2,96
N	1,61	2,00	2,37	2,69	2,98
O	1,61	1,99	2,35	2,68	2,98
Ne	1,68	2,00	2,36	2,70	3,03
Si	1,68	1,99	2,35	2,70	3,03

Die Tabelle zeigt, wenn wir vom Helium absehen, daß die b-Werte innerhalb jeder Spalte nahezu konstant sind, d. h. daß man das gleiche Kraftgesetz zwischen Proton und Neutron erhält, gleichviel, welches Element man seiner Bestimmung zugrundelegt. Hierin drückt sich vielleicht am anschaulichsten die Brauchbarkeit und innere Geschlossenheit der modifizierten Thomas-Fermi-Methode selbst bei kleinen Teilchenzahlen aus.

Die Unstimmigkeit beim Helium hat zwei Ursachen: Einmal ist es bei nur zwei Teilchen jeder Art sicher nicht mehr erlaubt, ein Kontinuum von Zuständen anzunehmen und die potentielle Energie als Integral über ein solches Kontinuum darzustellen, zum anderen hat der Term in der kinetischen Energie (5) $\eta \cdot \varphi^{10/3}$ seiner Herkunft nach nur Sinn, solange nicht alle Teilchen im Grundzustand angehäuft werden können. Das ist aber beim Helium gerade der Fall. Man wird also ein erheblich besseres Resultat erwarten dürfen, wenn man dies Glied ganz wegstreicht; man erhält dann die b-Werte:

2,19 2,58, 3,06, 3,49, 3,88,

die erheblich besser mit den Wignerschen übereinstimmen (siehe unten).

Wählt man irgendeines der zugelassenen Wertepaare a, b aus, die unsere Tabelle zeigt, so gestatten umgekehrt unsere Formeln also auch eine befriedigende Wiedergabe der Kurve der Packungsbrüche. Gegen die kleine

Aufspaltung dieser Kurve in zwei Äste, die wir ja mit den empirischen Energiewerten hineingesteckt haben, zeigen sich die b-Werte sehr unempfindlich. Eine schwache Andeutung davon ist beim Kohlenstoff eben noch zu merken.

Natürlich bleibt gegen die Methode der gleiche Einwand bestehen wie gegen die Arbeiten von Majorana und v. Weizsäcker für die schweren Kerne. Nach der Rechnung von Wigner sollte dem Werte $a = 107$ entsprechen $b = 2{,}90$; wie man sieht, erhält man diesen Wignerschen Wert für b erst bei einem mehr als doppelt so großen $a = 234$. Aus dem Modell von Majorana leitet Wick das Wertepaar $a = 94$ und $b = 1{,}92$ ab.

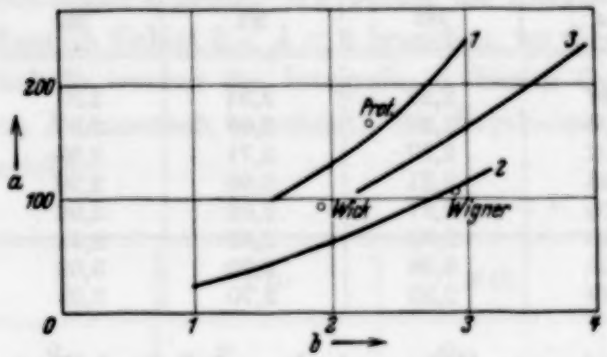


Fig. 2.
Zusammenhang zwischen a und b.
Kurve 1: nach unserer Methode, Prot. = unter Berücksichtigung der Proton-Proton-Wechselwirkung.
Kurve 2: für das Deuteron, streng gerechnet.
Kurve 3: für Helium bei Streichung des Gliedes in der kinetischen Energie.

Auch seinem b-Wert würde bei uns ein noch größerer a-Wert entsprechen, etwa $a = 134$. Die Berücksichtigung der Oberflächenspannung vergrößert also die Diskrepanz gegenüber den Werten von Wigner.

In Fig. 2 ist in der a, b-Ebene die von uns bestimmte Relation aufgezeichnet (Kurve 1). Zum Vergleich damit zeigt Kurve 2 die Relation, die aus der strengen Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Deuteron mit dem Betheschen Werte seines Massendefektes folgen würde. Die Punkte von Wigner und Wick sind ebenfalls eingezeichnet. Kurve 3, die ungefähr die Mitte hält zwischen 1 und 2, ist die für Helium nach unserer Methode unter Streichung des Gliedes $\eta \cdot \psi^{10/3}$ in der kinetischen Energie gewonnene Beziehung.

Tabelle 4. Werte von R für verschiedene a.

Element \ a	107	134	167	201	234
He	$R = 0{,}970$	0,900	0,829	0,786	0,747
Li	1,145	1,065	0,995	0,932	0,882
B	1,275	1,180	1,095	1,038	0,981
C	1,307	1,203	1,118	1,052	1,005
N	1,332	1,261	1,165	1,104	1,063
O	1,38	1,288	1,196	1,133	1,080
Ne	1,484	1,366	1,271	1,194	1,136
Si	1,638	1,505	1,395	1,310	1,246

Unsere Methode liefert uns außer den b-Werten noch Werte von R, die wir im folgenden zusammenstellen (Tab. 4).

Die angegebenen Zahlen müssen jedenfalls den Kernradien proportional sein, wie auch immer man diese definieren mag. Da wir bisher nur über sehr rohe Abschätzungen[1]) für die Radien der leichten Kerne verfügen, scheint es mir lohnend, die angegebenen Zahlen durch eine einfache Näherungsformel darzustellen. Wir setzen zu diesem Zweck in der aus (14) und (16) folgenden Gleichung

$$R^2 = \frac{\alpha}{4{,}93 \cdot Z^{1/3}} \frac{\lambda}{K(\lambda)} \quad (20)$$

für die Funktion $\lambda/K(\lambda)$ die Näherung $370/\lambda$ ein, die in dem benutzten λ-Intervall $2{,}5 < \lambda < 4$ eine brauchbare Näherung darstellt. Außerdem wollen wir auf die in (17) eingeführte Korrektur durch die reduzierten Massen verzichten. Benutzen wir für λ die Formel (16) und für α (17), so erhalten wir nach einfacher Rechnung die Approximation

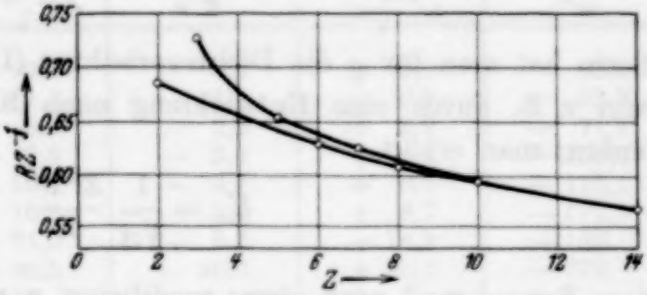


Fig. 3. Kernradien für $a = 167$, $b = 2{,}3$.

$$RZ^{-1/3} = \text{const} \cdot \left(\frac{A}{Z^{2/3}} + B\right). \quad (21)$$

Für große Z wird also das Volumen des Kerns proportional der Teilchenzahl (d. h. solange man die Coulomb-Kräfte vernachlässigen darf und daher $Z = N$ ist); für leichte Kerne äußert sich in zunehmendem Maße die Oberflächenspannung in einem Zusatzgliede, das eine merkliche Vergrößerung des Kernradius gegenüber dem $\sqrt[3]{Z}$-Gesetz nach sich zieht (vgl. Fig. 3).

§ 5. Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte.

Wir haben bisher die Coulombsche Wechselwirkung der Protonen untereinander unberücksichtigt gelassen. Sie äußert sich in zwei Zusätzen: einem klassischen und einem von der Fermi-Statistik der Protonen herrührenden Austauschgliede. Beide behandeln wir jetzt als kleine Störung, d. h. wir berechnen ihren Anteil am Massendefekt unter der Voraussetzung,

[1]) E. Pollard, Phys. Rev. **47**, 611, 1935. Die dort hergeleiteten Werte scheinen doch noch sehr abhängig vom Modell zu sein; ersetzt man nämlich das von Pollard benutzte Potential durch das Gamowsche (Coulomb-Feld für $r > R$, negativ für $r < R$), so ergeben sich wesentlich andere Werte.

daß die Größen R, a und b die bereits bestimmten Werte besitzen und die mittlere Dichteverteilung über den Kern keine Änderungen erfährt. Dann hat man:

a) Die klassische Coulomb-Energie. Sie gibt ein Zusatzglied zur Gesamtenergie

$$U_c = \frac{1}{2}\int \varrho \, \mathrm{d}\tau \int \frac{\varrho' \, \mathrm{d}\tau'}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}. \tag{22}$$

Hierin hat man für ϱ die Dichteverteilung (1) einzusetzen. Das Integral kann z. B. durch eine Entwicklung nach Kugelfunktionen ausgewertet werden; man erhält

$$U_c = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{Z^2 e^2}{R}. \tag{23}$$

Diese Formel muß noch etwas modifiziert werden, da sie offenbar bereits für ein einzelnes Proton einen von Null verschiedenen Beitrag zur Coulomb-Energie liefern würde. In diesem Falle würde unser Modell nämlich bedeuten, daß das einzelne Proton über den ganzen Kern verschmiert wäre, und U_c wäre seine Selbstenergie unter dieser Voraussetzung. Diese „Selbstenergie" der Z Protonen müssen wir von U_c noch abziehen und erhalten schließlich

$$U_c = 0{,}563\, e^2 \frac{Z(Z-1)}{R}. \tag{24}$$

b) Die Coulombsche Austauschenergie. Die entsprechende Zusatzenergie äußert sich im Thomas-Fermi-Feld in einer gewöhnlichen Anziehungskraft. Sie ergibt ein Zusatzglied zur Energiedichte von der Form[1])

$$-\frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} e^2 \varrho^{4/3}.$$

Der Zusatz zur Gesamtenergie wird also

$$U_A = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} e^2 A^{8/3} \int_0^\infty e^{-\frac{8r^2}{3R^2}} r^2 \, \mathrm{d}r \cdot 4\pi = -0{,}821 \frac{e^2 Z^{4/3}}{R}. \tag{25}$$

Da diese Formel für $Z = 1$ nicht $U_A = 0$ ergibt, korrigieren wir sie entsprechend zu dem Übergang von (23) nach (24) und schreiben

$$U_A = -0{,}821\, e^2 \cdot \frac{Z^{1/3}(Z-1)}{R}.$$

[1]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 715, 1934.

Dies Glied kompensiert bei leichten Kernen einen großen Teil der klassischen Coulomb-Energie; bei schweren macht es nur noch wenige Prozent davon aus (bei Hg mit unserer Dichteverteilung 7,9%, mit der dort besser zutreffenden Majoranaschen Verteilung nur 4,1%). In der folgenden Tabelle 5

Tabelle 5. Energieanteile.

Z	E (empir.)	U_c	U_A	$U_c + U_A$	E_M
2	— 29,8	+ 0,6	— 0,6	+ 0,0	— 29,8
3	— 33,4	+ 1,7	— 1,2	+ 0,5	— 33,9
5	— 68,4	+ 5,3	— 2,6	+ 2,7	— 71,1
6	— 95,9	+ 7,8	— 3,4	+ 4,4	— 100,3
7	— 108,6	+ 10,7	— 4,2	+ 6,5	— 115,1
8	— 132,8	+ 13,8	— 5,1	+ 8,7	— 141,5
10	— 169	+ 21,0	— 6,7	+ 14,3	— 183
14	— 247	+ 40,5	— 10,2	+ 30,3	— 277

sind die Energiekorrekturen zusammengestellt, die sich aus (24) und (25) ergeben. Dabei bedeutet die in der letzten Spalte gegebene Größe E_M den nach Abzug von U_c und U_A von der empirisch bekannten Gesamtenergie E verbleibenden Restanteil, der von der Wechselwirkung der Protonen und Neutronen herrührt. Es bleibt dann die Aufgabe, mit diesen Energiewerten die Rechnungen des vorigen Paragraphen zu wiederholen. Die dabei erhaltenen Abweichungen sind gering, und das zeigt nachträglich, daß jedenfalls diese ziemlich rohe Berücksichtigung der Proton-Proton-Wechselwirkung ausreicht. Für den Wert $a = 167$ sind im folgenden die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 6. Vergleich der b- und R-Werte für $a = 167$ mit und ohne Wechselwirkung zwischen den Protonen.

$Z =$	2	3	5	6	7	8	10	14	
$b =$	2,22	2,39	2,37	2,31	2,37	2,35	2,36	2,35	(ohne)
$b =$	2,22	2,29	2,29	2,25	2,29	2,26	2,29	2,33	(mit)
$R =$	0,829	0,995	1,095	1,118	1,165	1,196	1,271	1,395	(ohne)
$R =$	0,829	1,042	1,118	1,137	1,183	1,212	1,272	1,296	(mit)

Man sieht, daß sich die innere Übereinstimmung der b-Werte nicht verschlechtert. Für die Radien sollte man bei gleichbleibendem Kraftgesetz überall durch die gegenseitige Abstoßung der Protonen eine leichte Vergrößerung erwarten. Durch die Änderung der b-Werte wird diese Vergrößerung teilweise kompensiert; die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen, die den Kern zusammenhält, ist ebenfalls angewachsen.

Die so erhaltenen Radien befolgen ein ähnliches Gesetz, wie Gleichung (22) es vorschreibt. Die Größe $RZ^{-1/3}$, die bei schweren Kernen konstant bleiben soll, ist in Fig. 3 für die leichten Kerne als Funktion von Z aufgezeichnet. Die verwendeten empirischen Daten für die Massendefekte spiegeln sich natürlich in einer Aufspaltung in zwei Kurvenäste wieder; die Kerne ungerader Ordnungszahl besitzen größere Radien als die anderen.

§ 6. Durchrechnung für ein anderes Kraftgesetz.

Da in verschiedenen Arbeiten [Wigner[1]) und Feenberg[2])] auch der Ansatz $a' e^{-b'^2 r'^2}$ für das Kraftgesetz zwischen Neutron und Proton studiert worden ist, so wollen wir kurz angeben, wie sich für dieses Wechselwirkungsgesetz die Resultate unserer Rechnungen modifizieren. Die bisherigen Rechnungen ändern sich nur in den Gliedern, die von der potentiellen Energie herrühren, da an Stelle von Gleichung (6) und (8) jetzt der Ausdruck tritt[3]):

$$U = -\frac{2\,a'\,b'^3}{3\,\pi^{5/2}}\left(\sqrt{\pi}\,x^3\,\Phi(x) + 2 - 3\,x^2 + e^{-x^2}(x^2-2)\right) \tag{26}$$

mit

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-z^2}\,\mathrm{d}z \quad \text{und} \quad x = \frac{1}{b'}\sqrt[3]{3\,\pi^3\,\psi^2}\,.$$

In unseren Gleichungen treten die Größen auf

$$E_{\text{pot}} = 4\,\pi\int_0^\infty U\,r^2\,\mathrm{d}r = -\frac{4\,\pi}{3}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,U}{\mathrm{d}\,x}\,\frac{\partial\,x}{\partial\,r}\,r^3\,\mathrm{d}r, \tag{27a}$$

$$\frac{\partial\,E_{\text{pot}}}{\partial\,R} = 4\,\pi\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,U}{\mathrm{d}\,x}\,\frac{\partial\,x}{\partial\,R}\,r^2\,\mathrm{d}r. \tag{27b}$$

Die Umformung in (27a) ist durch eine partielle Integration gewonnen. Es tritt dann im Integranden nirgends mehr die Funktion U selbst auf, sondern nur ihre erste Ableitung

$$\frac{\mathrm{d}\,U}{\mathrm{d}\,x} = \frac{2\,a'\,b'^3}{3\,\pi^{5/2}}\,F(x); \qquad F(x) = 3\sqrt{\pi}\,x^2\,\Phi(x) - 6\,x + 6\,x\,e^{-x^2}. \tag{28}$$

---

[1]) E. E. Wigner, a. a. O. — [2]) E. Feenberg, Phys. Rev. **47**, 809, 850, 1935. — [3]) Nach freundlicher Mitteilung von Prof. Heisenberg, der diesen Ausdruck berechnete (unveröffentlicht).

Approximiert man in den Integralen (27a) und (27b) diese Funktion durch ein Polynom in x, so lassen sich mit $x = \frac{1}{2}\lambda e^{-\nu^2}$ alle Integrale auf die Fehlerfunktion und ihre erste und zweite Ableitung zurückführen. Wir erreichen das, wenn wir setzen

$$F(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < \frac{1}{2} \\ -1{,}186\,(x-\frac{1}{2}) + 4{,}91\,(x-\frac{1}{2})^2 & \frac{1}{2} < x < 2\,. \\ 3\sqrt{\pi}\,x^2 - 6\,x & 2 < x < \infty \end{cases} \tag{29}$$

Fig. 4 zeigt, daß diese Näherungskurve sich der richtigen sehr gut anschmiegt. Wir erhalten auf diesem Wege schließlich

$$0 = -3\pi\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,R^{-3}\left(\zeta\cdot\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}Z + \frac{\eta}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{5/2}Z^{5/3}\right) + \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,a'\,b'^3\,R^2\,\lambda K'(\lambda), \tag{30}$$

$$E = \frac{3\pi}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,R^{-2}\left(\zeta\cdot\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}Z + \frac{\eta}{5}\sqrt{\frac{3}{5}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{5/2}Z^{5/3}\right) - \frac{4}{3\pi}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,a'\,b'^3\,R^3\,\lambda M'(\lambda). \tag{31}$$

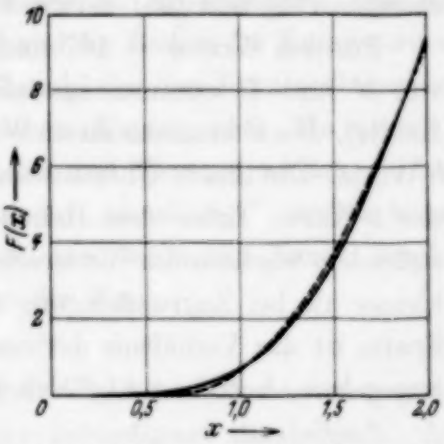


Fig. 4. Die ausgezogene Kurve gibt $F(x)$ wieder; die gestrichelte ist die benutzte Approximation, Gleichung (28).

Darin sind $K'(\lambda)$ und $M'(\lambda)$ zwei Integrale, die im folgenden tabuliert sind (Tab. 7):

Tabelle 7. Werte der Integrale $K'(\lambda)$ und $M'(\lambda)$.

λ	$K'(\lambda)$	$M'(\lambda)$	$\frac{\lambda^2}{K'(\lambda)}$	$\varphi(\lambda)$
3	0,072	0,024	125	+ 0,123
4	0,194	0,107	82,3	+ 0,058
5	0,345	0,286	72,4	− 0,023
6	0,557	0,530	64,6	− 0,059

Führen wir noch die Abkürzungen ein

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= (16{,}44\,Z + 13{,}19\,Z^{5/3})\,\frac{2Z-1}{2Z}\,, \\ \beta &= 4{,}93\,Z^{1/3}, \qquad \beta^3 = 120\,Z, \\ \varphi(\lambda) &= 0{,}220 - 0{,}293\,\frac{M'(\lambda)}{K'(\lambda)}\,, \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

so können wir die Grundgleichungen in die Form bringen:

$$\varphi(\lambda) = -\frac{-E}{a'\beta^3}\,\frac{\lambda^3}{K'(\lambda)}, \tag{33}$$

$$R^3 = \frac{4{,}54\,\alpha}{a'\beta^3}\,\frac{\lambda^3}{K'(\lambda)}. \tag{34}$$

Hinzu tritt noch die Definitionsgleichung von λ:

$$b' = \frac{\beta}{\lambda R}. \tag{35}$$

Aus (33) kann man λ bestimmen für vorgegebenes E und Z; die Gleichungen (34) und (35) liefern R und b'.

Für den Wert $a' = 167$ sind im folgenden die berechneten Wertepaare von b' und R zusammengestellt (ohne Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte). Die b' kommen ihrem Wignerschen Wert (2,25) etwas näher als die b-Werte. Die innere Übereinstimmung der b'-Werte ist nicht so gut wie die der b-Werte; außer dem Helium fällt auch noch Lithium aus der Reihe, außerdem wachsen die Werte schwach mit Z an. Die Radien sind durchweg kleiner als bei Zugrundelegung des anderen Kraftgesetzes; in der letzten Spalte ist das Verhältnis der neuen R-Werte zu denjenigen von Tabelle 4 angegeben. Auch hier zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei den b'-Werten.

Tabelle 8. Werte von b' und R für verschiedene Z und festes $a' = 167$.

Z	b'	R	Verhältnis der R	Z	b'	R	Verhältnis der R
2	1,82	0,596	0,719	7	1,94	0,841	0,722
(2	2,52	0,432	—)	8	1,94	0,868	0,725
3	1,76	0,748	0,753	10	1,97	0,915	0,718
5	1,92	0,780	0,713	14	1,99	1,000	0,716
6	1,92	0,805	0,718				

Die beim Helium eingeklammert hinzugefügten Werte sind diejenigen, die man bei Wegstreichung des Gliedes $\eta \cdot \varphi^{10/3}$ in der Dichte der kinetischen Energie erhält.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität, im Juli 1935.

Die Struktur der leichten Atomkerne.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Juli 1935.)

Die Massendefekte der leichten Atomkerne werden nach einem vereinfachten Hartreeschen Verfahren aus dem Kraftgesetz $J(r) = a e^{-b^2 r^2}$ berechnet. Die so aus den Massendefekten bestimmten Konstanten a und b stimmen wesentlich besser mit den von Wigner und Feenberg bestimmten Werten überein als die nach dem Majoranaschen Verfahren gewonnenen Werte. Die Fehler der Methode werden diskutiert.

Die Bindungsenergie der Kernbausteine ist experimentell von der Größe des Atomkerns nahezu unabhängig, und der Radius der Kerne variiert ungefähr wie die dritte Wurzel aus der Anzahl der den Kern aufbauenden Protonen und Neutronen. Diese Tatsachen können nach Majorana[1]) durch eine Austauschkraft zwischen Proton und Neutron erklärt werden, die ähnlich wie die Valenzkräfte der Chemie „abgesättigt" werden kann.

Wenn man für diese Austauschkraft einen einfachen Ansatz macht, also z. B. die Wechselwirkungsenergie in der Form

$$J(r) = a e^{-br} \tag{1}$$

darstellt, so kann man durch eine geeignete Wahl der Konstanten a und b die empirischen Massendefekte qualitativ befriedigend darstellen[2]). Am ausführlichsten ist dies, unter Berücksichtigung der „Oberflächenspannung", in einer Arbeit v. Weizsäckers[3]) untersucht worden. Vergleicht man jedoch die so gewonnenen Werte von a und b mit den Werten, die man nach den Untersuchungen von Wigner[4]) und Feenberg[5]) aus den Massendefekten der leichtesten Kerne: ${}^2_1\mathrm{H}$, ${}^3_1\mathrm{H}$, ${}^3_2\mathrm{He}$ und ${}^4_2\mathrm{He}$ schließen muß, so zeigen sich sehr große Unterschiede. Aus dem Massendefekt eines Kerns erhält man stets eine Beziehung zwischen a und b. Bei einem gegebenen Wert von a sind nun die aus den leichtesten Kernen nach der Methode von Wigner gewonnenen Werte von b fast doppelt so groß wie die nach der Methode von Majorana aus den Massen der leichten und der schweren Kerne bestimmten. Diese Diskrepanz muß, wenn die hier benutzten theoretischen Grundvorstellungen überhaupt richtig sind, ihren Grund darin haben, daß die zur Berechnung der Massendefekte von Majorana benutzte Thomas-Fermische Methode unabhängig vom Atomgewicht

---

[1]) E. Majorana, ZS. f. Phys. **82**, 137, 1933. — [2]) C. Wick, Cim. (N. S.) **11**, 227, 1934; W. Heisenberg, Solvay-Bericht 1933. — [3]) C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys., im gleichen Heft. — [4]) E. Wigner, Phys. Rev. **43**, 252, 1933. — [5]) E. Feenberg, ebenda **47**, 809, 850, 857, 1935

zu Fehlern von der Größenordnung der gesuchten Resultate führt, also nur qualitativ brauchbar ist. Daß dies so sein muß, geht auch deutlich aus den Arbeiten von v. Weizsäcker und Flügge[1]) hervor, die mit der Methode von Majorana aus dem Massendefekt aller Kerne bis herunter zu $^4_2$He ungefähr die gleichen, also in sich konsequenten, aber den Wignerschen widersprechenden Werte von a und b erhalten.

Es entsteht daher die Frage, worin die wichtigsten Fehler der Thomas-Fermischen Methode bei der Anwendung auf den Kern bestehen und wie sie zu verbessern sind. Es liegt zunächst nahe, zu glauben, daß eine erhebliche Verbesserung des Majoranaschen Modells nur durch die Berücksichtigung der Tatsache erreicht werden könne, daß einzelne Protonen und Neutronen sich im Kern zu α-Teilchen zusammenschließen können. Denn einerseits würde ein Modell, bei dem der Kern aus lauter α-Teilchen zusammengesetzt erscheint, einen Massendefekt liefern, der jedenfalls größer ist als die Summe der Massendefekte der einzelnen α-Teilchen, der also (z. B. bei Annahme der Wignerschen Werte von a und b) sehr viel besser mit der Erfahrung übereinstimmt als der Majoranasche; andererseits wird im Grenzfall eines beliebig schweren Kerns die Majoranasche Methode identisch mit der Hartreeschen Methode, liefert also offenbar die beste Annäherung, die sich erreichen läßt, wenn man die Eigenfunktion des Kerns als Produkt der Eigenfunktionen einzelner Protonen und Neutronen schreibt. Gegen die ausgesprochene Vermutung sprechen aber andere schwerwiegende Argumente: In den genauer bekannten Massendefekten der leichteren Kerne ist von einer Periodizität mit der Zahl 4 im Atomgewicht kaum etwas zu bemerken. Auch die Systematik der Isotope deutet vielleicht eher auf die Existenz von Protonen- und Neutronenschalen[2]) als auf die Existenz von α-Teilchen[3]) hin. Eine nähere Untersuchung zeigt nun auch, daß jedenfalls bis zu Kernen der Ladung $Z \sim 20$ das Versagen der Thomas-Fermischen Methode zu einem großen Teil von den Unterschieden herrührt, die zwischen der Hartreeschen und der Thomas-Fermischen Methode bestehen und daß bei den leichten Kernen nur ein verhältnismäßig kleiner Restfehler mit der Möglichkeit der Bildung von α-Teilchen in Verbindung gebracht werden muß.

§ 1. Näherungsweise Anwendung der Hartreeschen Methode. In den folgenden Rechnungen soll stets für die Majoranasche Austauschkraft der Ansatz:

$$J(r) = a e^{-b^2 r^2} \tag{2}$$

[1]) S. Flügge, ZS. f. Phys., im gleichen Heft. — [2]) W. M. Elsasser, Journ. de phys. et le Radium **4**, 549, 1934; K. Guggenheimer, ebenda **5**, 253, 1934. — [3]) A. Landé, Phys. Rev. **43**, 620, 624, 1933.

zugrunde gelegt werden. Die Form (2) hat gegenüber (1) mathematische Vorteile und stellt wohl kaum eine schlechtere Näherung an das wirkliche noch unbekannte Kraftgesetz dar. Bei gleichen Werten der Konstante a geben die Austauschkräfte (1) und (2) dann ungefähr gleiche Massendefekte der leichten Kerne, wenn die Konstante b in Gleichung (1) etwa um 30% größer ist als die Konstante b in Gleichung (2).

Die Untersuchungen von v. Weizsäcker und Flügge haben gezeigt, daß bei den leichteren Atomkernen ein Gebiet räumlich konstanter Dichte, wie es nach Majorana in den schweren Kernen auftritt, nicht zu erwarten ist. Die auf ein einzelnes Teilchen wirkende potentielle Energie kann daher im Innern des Kerns näherungsweise durch eine Parabel dargestellt werden. Es liegt also nahe, für die Eigenfunktionen der einzelnen Protonen und Neutronen im Kern einfach die bekannten Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators einzusetzen. Wir werden die exakte Hartreesche Methode, deren Anwendung bekanntlich mit langen numerischen Rechnungen verknüpft ist, demnach ersetzen durch folgendes einfache Rechenschema:

Aus den Eigenfunktionen des räumlichen harmonischen Oszillators wird zu der vorgegebenen Teilchenzahl die Dichte und die Diracsche gemischte Dichte der Protonen ($\varrho_P(\mathfrak{r})$ und $\varrho_P(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$) und der Neutronen ($\varrho_N(\mathfrak{r})$ und $\varrho_N(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$) berechnet, aus denen sich in der Hartreeschen Näherung die Energie des Kerns ermitteln läßt. Der in den Eigenfunktionen auftretende unbestimmte Parameter (die Frequenz des harmonischen Oszillators) wird so bestimmt, daß die Gesamtenergie des Kerns ein Minimum wird. Die bei der Berechnung der Kernenergie auftretenden Integrale lassen sich alle elementar analytisch auswerten; allerdings werden die Rechnungen oberhalb der Kernladung $Z = 20$ schon recht umständlich.

Als einfachste Fälle wählen wir die Kerne aus, bei denen bei Annahme des Oszillatormodells nur abgeschlossene Schalen auftreten: ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$, ${}^{16}_{8}\mathrm{O}$, ${}^{40}_{20}\mathrm{Ca}$.

Die normierten Eigenfunktionen des eindimensionalen Oszillators lauten:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_0 &= \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}, \\
\psi_1 &= \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}}\, \frac{2x\sqrt{\alpha}}{\sqrt{2}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}, \\
\psi_2 &= \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}}\, \frac{4\alpha x^2 - 2}{\sqrt{2^2 \cdot 2!}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}, \\
\psi_3 &= \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}}\, \frac{8x^3\alpha^{3/2} - 12x\sqrt{\alpha}}{\sqrt{2^3 \cdot 3!}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Hierbei hängt α mit der Frequenz ν und der Masse M des Oszillators durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{M}{\hbar} 2\pi\nu \tag{4}$$

zusammen.

Charakterisiert man jeden Quantenzustand des räumlichen Oszillators durch die drei Quantenzahlen der Oszillatoren in der x-, y- und z-Richtung, so lauten die Quantenzahlen der doppelt besetzten Zustände für

$N = Z = 2$:	0 0 0	$N = Z = 20$:	0 0 0
$N = Z = 8$:	0 0 0		1 0 0
	1 0 0		0 1 0
	0 1 0		0 0 1
	0 0 1		2 0 0
			0 2 0
			0 0 2
			1 1 0
			1 0 1
			0 1 1.

Für die gemischte Dichte, die durch

$$\varrho_P(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \sum_{\substack{\text{bes. Zustände}\\ \text{der Protonen}}} \psi_n(\mathfrak{r})\,\psi_n(\mathfrak{r}')$$

(und entsprechend für die Neutronen) definiert ist, erhält man daher:

$$\left.\begin{aligned}
&Z = N = 2\text{:}\quad \varrho_P(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}') = \varrho_N(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha}{2}(r_1^2+r_2^2)},\\
&Z = N = 8\text{:}\quad \varrho_P(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \varrho_N(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}[1+2\alpha(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)]e^{-\frac{\alpha}{2}(r_1^2+r_2^2)},\\
&Z = N = 20\text{:}\quad \varrho_P(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}') = \varrho_N(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}')\\
&\qquad = 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\left[\frac{5}{2} - \alpha r_{12}^2 + 2\alpha^2(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)^2\right]e^{-\frac{\alpha}{2}(r_1^2+r_2^2)},\\
&Z = N = 40\text{:}\quad \varrho_P(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \varrho_N(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\\
&\qquad = 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\left[\frac{5}{2} - \alpha r_{12}^2 + 2\alpha^2(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)^2 - 2(r_1^2+r_2^2)\alpha^2(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\right.\\
&\qquad\qquad \left. + 5\,\alpha(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) + \frac{4}{3}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)^3\alpha^3\right]e^{-\frac{\alpha}{2}(r_1^2+r_2^2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die kinetische Energie der Kernbausteine läßt sich ohne weitere Rechnung aus den bekannten Eigenwerten des harmonischen Oszillators ent-

nehmen. Die potentielle Energie besteht aus drei Teilen: der erste rührt von der Austauschkraft her und ist durch

$$E_{\text{pot}}^{(1)} = -a \iint \mathrm{d}\mathfrak{r}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}'\,\varrho_P(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}')\,e^{-b^2(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')^2}\,\varrho_N(\mathfrak{r}'\,\mathfrak{r}) \tag{6}$$

gegeben. Die beiden anderen stellen die Wirkung der Coulombschen Abstoßung der Protonen dar. Zu dem gewöhnlichen Ausdruck

$$E_{\text{pot}}^{(2)} = +\frac{e^2}{2} \iint \mathrm{d}\mathfrak{r}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}'\,\varrho_P(\mathfrak{r})\,\varrho_P(\mathfrak{r}')\,\frac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} \tag{7}$$

kommt wegen der Fermi-Statistik der Protonen noch das Austauschglied:

$$E_{\text{pot}}^{(3)} = -\frac{e^2}{4} \iint \mathrm{d}\mathfrak{r}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}'\,\varrho_P^2(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}')\,\frac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,. \tag{8}$$

Aus den Gleichungen (5) bis (8) ergibt sich die Tabelle 1.

Tabelle 1.

$Z = N$	2	8	20
E_{kin}	$\frac{3\hbar^2 a}{M}$	$\frac{18\hbar^2 a}{M}$	$\frac{60\hbar^2 a}{M}$
$-E_{\text{pot}}^{(1)}$	$4\left(\frac{a}{a+2b^2}\right)^{3/2} a$	$4a\left(\frac{a}{a+2b^2}\right)^{3/2}\left(4+\frac{15b^4}{(a+2b^2)^2}\right)$	$4a\left(\frac{a}{a+2b^2}\right)^{3/2}\left(10+\frac{75b^4}{(a+2b^2)^2}-\frac{105b^6}{(a+2b^2)^3}+\frac{3\cdot5\cdot7\cdot9b^8}{4(a+2b^2)^4}\right)$
$E_{\text{pot}}^{(2)}$	$4e^2\sqrt{\frac{a}{2\pi}}$	$51e^2\sqrt{\frac{a}{2\pi}}$	$\left(274+\frac{1}{16}\right)e^2\sqrt{\frac{a}{2\pi}}$
$-E_{\text{pot}}^{(3)}$	$2e^2\sqrt{\frac{a}{2\pi}}$	$\frac{19}{2}e^2\sqrt{\frac{a}{2\pi}}$	$\left(29+\frac{1}{32}\right)e^2\sqrt{\frac{a}{2\pi}}$

Für die numerische Auswertung setzt man zweckmäßig $\alpha = x \cdot b^2$ und variiert die Energie nach x. Z. B. erhält man für $Z = N = 8$:

$$\frac{E}{a} = \frac{18\hbar^2 b^2}{Ma}\cdot x - 4\left(\frac{x}{x+2}\right)^{3/2}\left(4+\frac{15}{(x+2)^2}\right)+\frac{83}{2}\frac{e^2 b}{a\sqrt{2\pi}}\cdot\sqrt{x}, \tag{9}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{E}{a}\right) = \frac{18\hbar^2 b^2}{Ma} - 12\frac{x^{1/2}}{(x+2)^{5/2}}\left(4+\frac{15}{(x+2)^2}\right) + 8\left(\frac{x}{x+2}\right)^{3/2}\cdot\frac{15}{(x+2)^3}+\frac{83}{4}\frac{e^2 b}{a\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\sqrt{x}} = 0. \tag{10}$$

Diese beiden Gleichungen gestatten die Berechnung des Massendefektes, wenn a und b bekannt sind. Wenn umgekehrt der Massendefekt als bekannt

vorausgesetzt wird, so gehört zu jedem Wert von x ein Wertepaar a und b, das aus den Gleichungen (9) und (10) ermittelt werden kann. Wir wählen als Einheit der Energie den tausendsten Teil der Ruhenergie, die zum Atomgewicht 1 gehört, als Einheit der Länge den klassischen Elektronenradius $r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2{,}81 \cdot 10^{-13}$ cm. Dann wird der Massendefekt von $^{16}_{8}$O unter Zugrundelegung der von Bethe angegebenen Massen 132,8. Für diesen Wert ergibt die numerische Rechnung nach Gleichung (9) und (10):

Tabelle 2. $Z = N = 8$.

x	1	1,1	1,2	1,3
a	163	130	106	90
b	2,38	2,05	1,79	1,59

Entsprechend erhält man für $^{4}_{2}$He (Massendefekt 29,8) und $^{40}_{20}$Ca (Massendefekt 362):

Tabelle 3. $Z = N = 2$.

x	1,7	1,8	1,9	2,0
a	128	110	97	86
b	2,13	1,94	1,78	1,65

Tabelle 4. $Z = N = 20$.

x	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	1,0
a	212	177	153	132,5	117	94
b	2,71	2,41	2,19	1,99	1,82	1,56

Der Vergleich dieser Werte mit den Konstanten a und b, die man nach der Methode von Wigner aus dem Massendefekt von $^{4}_{2}$He bestimmt, und mit den Majoranaschen Werten ist in Fig. 1 durchgeführt. Dabei ist für $^{4}_{2}$He nach Wigner eine Eigenfunktion der Form

$$\psi = e^{-\alpha(r_{12}^2 + r_{34}^2) - \beta(r_{13}^2 + r_{14}^2 + r_{23}^2 + r_{24}^2)} \tag{11}$$

angesetzt und die Konstanten α und β sind durch die Minimalforderung bestimmt worden. Eine über den Ansatz (11) hinausgehende Verbesserung der Eigenwertberechnung, wie sie etwa von Feenberg vorgeschlagen wurde, ändert an den Resultaten wenig und wurde daher nicht vorgenommen.

Die Fig. 1 zeigt, daß die vereinfachte Hartreesche Methode für die drei Kerne $^{4}_{2}$He, $^{16}_{8}$O, $^{40}_{20}$Ca ungefähr die gleiche Beziehung zwischen a und b ergibt und daß bei gegebenem Wert von a die so gewonnenen Werte von b

um etwa 15 bis 25 % von den nach dem Wignerschen Verfahren gewonnenen abweichen. Die Annäherung an die Wignersche Kurve wird mit wachsendem Atomgewicht langsam zunehmend schlechter. Dies dürfte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß der Ersatz des Kernpotentials durch eine Parabel bei schwereren Kernen keine gute Approximation mehr ist, zum größeren Teil bedeutet es aber wohl (vgl. §3), daß die Hartreesche Annäherung (Darstellung der Eigenfunktionen als Produkt der Eigenfunktionen einzelner Teilchen) bei schwereren Atomkernen in steigendem Maße versagt.

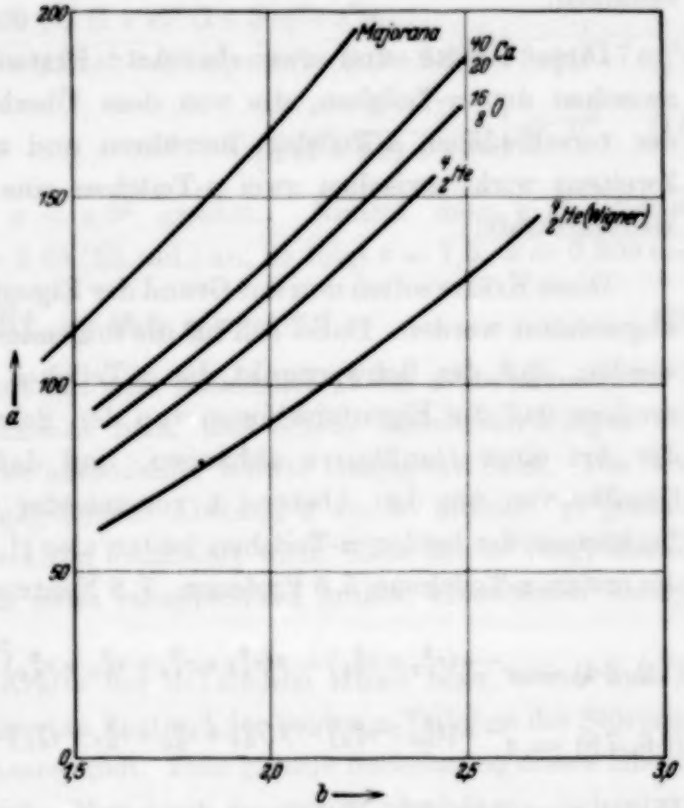


Fig. 1.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß jedenfalls bei den leichteren Atomkernen eine gegenüber der Majoranaschen Methode wesentlich genauere Berechnung des Massendefektes auf Grund des Hartreeschen Verfahrens möglich ist, daß also auch die unter Annahme des Kraftansatzes(2) richtige Eigenfunktion nicht allzuweit von dem im Hartreeschen Verfahren gewonnenen Produkt einzelner Eigenfunktionen verschieden sein dürfte. Ob das Hartreesche Modell eine so gute Approximation darstellt, daß die aus ihm folgenden abgeschlossenen Schalen deutlich in der Massendefektkurve ausgezeichnet sind, ist allerdings zweifelhaft. Vielleicht kann man eine gewisse Auszeichnung von $^{16}_{8}O$ und $^{40}_{20}Ca$ darin erblicken, daß von $^{16}_{8}O$ ab die Isotope der Form $N = Z + 2$ stabil werden und daß $^{40}_{20}Ca$ der letzte stabile Kern der Form $N = Z$ ist. Für die schwereren Kerne würde aber sicher schon ein genaues Hartreesches Modell den Schalenabschluß an einer anderen Stelle liefern als unser vereinfachtes Oszillatormodell, und außerdem wird das Hartreesche Verfahren für diese Kerne nicht mehr zuständig sein.

§ 2. Die gegenseitigen Kräfte der α-Partikeln. Um das bisher besprochene Modell zu vergleichen mit dem anderen mehrfach vorgeschlagenen Modell, in dem der Kern aus einzelnen α-Teilchen zusammengesetzt erscheint, ist es notwendig, zunächst die gegenseitigen Kräfte zweier α-Teilchen abzuschätzen.

Diese Kräfte sind zweierlei Art: Erstens gibt es Austauschkräfte zwischen den α-Teilchen, die von dem Überlappen der Eigenfunktionen der verschiedenen α-Teilchen herrühren und zu einer Abstoßung führen. Zweitens wirkt zwischen zwei α-Teilchen eine van der Waalssche Anziehungskraft.

Diese Kräfte sollen nun auf Grund der Eigenfunktion (11) des α-Teilchens abgeschätzt werden. Dabei soll für die folgenden Rechnungen vorausgesetzt werden, daß der Schwerpunkt der α-Teilchen nicht genau festgelegt ist, sondern daß die Eigenfunktionen von den Schwerpunktskoordinaten nach der Art einer Gaußkurve abhängen, und daß die Schwerpunkte dieser Gaußkurven um den Abstand $\mathfrak{s}$ voneinander entfernt sind. Die Eigenfunktionen der beiden α-Teilchen lauten also (1, 2 Protonen, 3, 4 Neutronen des ersten α-Teilchens, 5, 6 Protonen, 7, 8 Neutronen des zweiten α-Teilchens)

$$\left.\begin{aligned}(12,34) &= e^{-\alpha(r_{12}^2+r_{34}^2)-\beta(r_{13}^2+r_{14}^2+r_{23}^2+r_{24}^2)-\gamma\left(\frac{\mathfrak{r}_1+\mathfrak{r}_2+\mathfrak{r}_3+\mathfrak{r}_4}{4}\right)^2},\\ (56,78) &= e^{-\alpha(r_{56}^2+r_{78}^2)-\beta(r_{57}^2+r_{58}^2+r_{67}^2+r_{68}^2)-\gamma\left(\frac{\mathfrak{r}_5+\mathfrak{r}_6+\mathfrak{r}_7+\mathfrak{r}_8}{4}-\mathfrak{s}\right)^2}.\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Bildet man nun den Mittelwert der gegenseitigen potentiellen Energie, so erhält man zunächst Glieder vom Typus

$$\int (12,34)\,(56,78)\,a e^{-b^2 r_{17}^2}\,(72,34)\,(56,18)\,d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_8,$$

die zu einer Anziehungskraft führen. Dann aber erhält man weitere Glieder, die davon herrühren, daß die Eigenfunktion des Gesamtsystems der beiden α-Teilchen nicht einfach das Produkt (1 2, 3 4) (5 6, 7 8) ist, sondern wegen des Pauli-Prinzips aus diesem Produkt durch Antisymmetrisieren hervorgeht. Berücksichtigt man nur die Glieder, die von einer einmaligen Vertauschung zweier Teilchen in der Eigenfunktion (1 2, 3 4) (5 6, 7 8) herrühren, so erhält man weitere Integrale vom Typus

$$\left.\begin{aligned}&\int (12,34)\,(56,78)\,a e^{-b^2 r_{17}^2}\,(52,34)\,(76,18)\,d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_8\\ \text{und}\quad &\int (12,34)\,(56,78)\,a e^{-b^2 r_{27}^2}\,(57,34)\,(16,28)\,d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_8.\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Die Ausrechnung ergibt für diesen Austauschteil der gegenseitigen potentiellen Energie schließlich [unter der Voraussetzung $\eta \ll 16\,(\alpha + 2\beta)$]:

$$E^A_{\text{pot}} = 8\,a\left(\frac{\eta}{b^2}\right)^{3/2} \cdot \left\{ \frac{256\sqrt{2}\,\varepsilon^{3/2}(1+\varepsilon)^{3/2}}{[x(1+3\varepsilon)(3+22\varepsilon+23\varepsilon^2)+4(1+7\varepsilon+8\varepsilon^2)]^{3/2}} \right.$$
$$+ \frac{256\sqrt{2}\,(1+\varepsilon)^3(1+3\varepsilon)^{3/2}\varepsilon^{3/2}}{[x(3+35\varepsilon+335\varepsilon^2+931\varepsilon^3+1122\varepsilon^4+468\varepsilon^5)+4(1+\varepsilon)(1+2\varepsilon)(1+3\varepsilon)(1+7\varepsilon)]^{3/2}}$$
$$\left. - \frac{1}{[x(1+2\varepsilon)+1]^{3/2}} \right\} e^{-\eta s^2}. \quad (14)$$

Hierin ist $\varepsilon = \beta/\alpha$ und $x = \alpha/b^2$ gesetzt. Nimmt man z. B. speziell $a = 121$ ($^1/_{1000}$ M. E.), $b = 2{,}40$ (El. rad.) an, so folgt $\varepsilon = 1{,}5$, $x = 0{,}206$ und

$$E^A_{\text{pot}} = 58{,}4 \cdot \eta^{3/2} \cdot e^{-\eta s^2}. \quad (15)$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem Massendefekt des α-Teilchens (29,8 in unseren Einheiten), so erkennt man, daß einem Ineinanderdringen von zwei α-Teilchen sehr starke abstoßende Kräfte entgegenwirken. Die Austauschkräfte werden bei gegebenem Abstand s um so kleiner, je genauer der Schwerpunkt der α-Teilchen lokalisiert wird. Eine solche Vergrößerung von η macht sich aber in einer entsprechend großen kinetischen Energie der α-Teilchen bemerkbar.

Die van der Waals-Kräfte der α-Teilchen erhält man, wenn man zu dem durch (12) charakterisierten Zustand der beiden α-Teilchen die Störungsenergie zweiter Ordnung ausrechnet. Eine genaue Berechnung dieser Energie ist allerdings kaum möglich. Man kann sie jedoch abschätzen, indem man sie ersetzt durch den Mittelwert des Quadrats der Störungsenergie erster Ordnung, geteilt durch eine mittlere Anregungsenergie E_m der α-Teilchen. Das mittlere Quadrat der Störungsenergie erster Ordnung wird gewonnen aus Integralen vom Typus

$$\int (12,34)\,(56,78)\,a^2\,e^{-2b^2 r_{17}^2}\,(12,34)\,(56,78)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_1 \ldots \mathrm{d}\mathfrak{r}_8. \quad (16)$$

So erhält man für die Energie zweiter Ordnung schließlich

$$E^{\text{v. d. W.}}_{\text{pot}} = -8\,\frac{a^2}{E_m}\left(\frac{\eta}{\eta + 2b^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{2\eta b^2}{\eta+2b^2}s^2}. \quad (17)$$

Die van der Waals-Kräfte nehmen langsamer mit wachsendem Abstand s ab als die Austauschkräfte. (Die Austauschenergien sind nur von Null verschieden, wenn die Eigenfunktionen der beiden Teilchen überlappen; die van der Waals-Kräfte haben dagegen nicht den Charakter von Aus-

tauschkräften, da sie mit der Möglichkeit eines virtuellen Austausches und seiner Umkehrung zusammenhängen, sie sind wie gewöhnliche Kräfte auch dann von Null verschieden, wenn die Eigenfunktionen nicht überlappen.) Es wird also, da bei kleinen Abständen sicher die Austauschkräfte überwiegen, einen Gleichgewichtsabstand geben, bei dem die van der Waalsschen Anziehungskräfte den abstoßenden Austauschkräften das Gleichgewicht halten. Eine quantitative Abschätzung der van der Waals-Kräfte ist allerdings wegen der Unbestimmtheit der mittleren Anregungsenergie E_m, die für verschiedene a, b und η verschiedene Werte haben kann, sehr schwierig.

§ 3. Vergleich der verschiedenen Modelle. Aus den Rechnungen des letzten Abschnitts kann man qualitativ etwa folgendes schließen: Wenn die Abfallskonstante b des Kraftgesetzes klein ist, so wird der Abfall der van der Waals-Kräfte schon für kleine Werte von η erheblich flacher als der Abfall der Austauschkräfte, man kann dann einen Gleichgewichtsabstand der Ordnung $s \gtrsim 1/b$ erwarten. Wenn jedoch, wie durch die Überlegungen von Wigner wahrscheinlich gemacht wird, die Abfallskonstante b ziemlich groß ist, so fallen die van der Waals-Kräfte bei kleinen Werten von η beinahe genau so schnell ab wie die Austauschkräfte; der Gleichgewichtsabstand s würde also für kleine η relativ groß werden ($s \gtrsim b/\eta$) und die Wechselwirkungsenergien entsprechend klein. Es würde sich also umgekehrt ein relativ großer Wert von η als energetisch am günstigsten erweisen ($\eta \sim 2\,b^2$) und der Gleichgewichtsabstand s würde entsprechend kleiner werden ($s \gtrsim 1/b$). In diesem Falle würden die kinetischen Energien der α-Teilchen schon beträchtlich [die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des einzelnen α-Teilchens wird nach Gleichung (12) $E_{\text{kin}} = 2{,}08 \cdot \eta$] und die van der Waalssche Wechselwirkungsenergie müßte vergleichbar werden mit dem Massendefekt der α-Teilchen, um noch eine Bindung zu ermöglichen.

Das Auftreten starker van der Waals-Kräfte bedeutet nun für die Wellenfunktion des Systems, daß an die Stelle der ungestörten Eigenfunktion, die den durch das anschauliche Bild einzelner α-Teilchen gegebenen Zustand darstellt, eine Linearkombination von Eigenfunktionen tritt, in der andere Funktionen, und zwar vermutlich solche, bei denen die α-Teilchen in ihre Bestandteile aufgelöst erscheinen, eine wichtige Rolle spielen. Eine Störungsrechnung, die von einem System einzelner α-Teilchen ausgeht, wird daher von selbst zu Wellenfunktionen des Gesamtsystems führen, in denen die dem Hartreeschen Lösungsverfahren zugrunde liegenden Eigenfunktionen einen erheblichen Bestandteil ausmachen.

Umgekehrt wird man das Hartreesche Verfahren von § 1 nur dadurch wesentlich verbessern können, daß man berücksichtigt, daß die einzelnen Kernbausteine sich zu Gruppen ordnen. Betrachtet man insbesondere den Grenzfall unendlich schwerer Kerne, also die Majoranasche „Kernflüssigkeit", so muß in der richtigen Eigenfunktion zum Ausdruck kommen, daß ein Proton nur an die Neutronen der näheren Umgebung gebunden ist, unabhängig vom Verhalten der Flüssigkeit in großem Abstand. Wenn die Lage eines bestimmten Protons vorgegeben wird, so sind für die Neutronen der Flüssigkeit nicht mehr alle Orte gleich wahrscheinlich. Eben dieser aus der Theorie der gewöhnlichen Flüssigkeiten wohlbekannte Zug wird in der Hartreeschen Darstellung der Eigenfunktion übersehen. Daraus wird begreiflich, weshalb die Hartreesche Darstellung gerade bei schweren Kernen eine relativ schlechte Approximation darstellt. Eine Verbesserung der Hartreeschen Methode muß also in erster Linie auf diese Bindung eines Kernbausteins an die Teilchen seiner nächsten Umgebung Rücksicht nehmen. Dies wird wegen des Pauli-Prinzips am ehesten dadurch erreicht werden können, daß man Linearkombinationen der Hartreeschen Eigenfunktionen mit Funktionen bildet, die anschaulich die Existenz einzelner α-Teilchen bedeuten.

Man gelangt so von zwei verschiedenen Seiten her zu dem Schluß, daß die richtige Eigenfunktion eines Kerns, der durch Austauschkräfte vom Majoranaschen Typus zusammengehalten wird, als eine Linearkombination verschiedener Bestandteile dargestellt werden kann, deren einer anschaulich der Bewegung von Protonen und Neutronen in einem vorgegebenen Kraftfeld zugeordnet ist, während die anderen die Bewegung einzelner α-Teilchen im Feld der Protonen und Neutronen oder in ihrem gegenseitigen Feld bedeuten. In welchem Verhältnis diese verschiedenen Teile gemischt sind, läßt sich kaum qualitativ angeben; nur so viel scheint sicher zu sein, daß keiner der genannten Bestandteile als sehr groß gegen alle anderen betrachtet werden kann. Man darf daher kaum erwarten, daß man mit Hilfe eines der beiden anschaulichen Modelle: Aufbau des Kerns aus Protonen und Neutronen, oder Aufbau aus α-Teilchen und Neutronen schon quantitative Fragen, wie z. B. die nach dem Schalenabschluß, richtig beantworten kann.

Kehren wir nun zu der Ausgangsfragestellung — Berechnung der Konstanten a und b aus den empirischen Massendefekten — zurück. Die Rechnungen des § 1 haben gezeigt, daß der große Unterschied der Beziehung zwischen a und b, die man nach der Methode von Majorana erhält, von der entsprechenden Beziehung, die nach Wigner aus dem Massendefekt

von ${}^4_2$He gewonnen wird, bei leichten Atomkernen zu einem erheblichen Teil erklärt werden kann durch die Fehler der von Majorana benutzten Thomas-Fermischen Methode. Man wird annehmen dürfen, daß der in der Fig. 1 noch verbliebene Unterschied der nach dem Hartreeschen und nach dem Wignerschen Verfahren gewonnenen Beziehungen zum größten Teil durch die oben besprochenen Verbesserungen beseitigt werden kann. Eine Festlegung der Werte von a und b für sich (also nicht nur einer Beziehung zwischen a und b) würde aus Rechnungen dieser Art jedoch wohl überhaupt kaum möglich sein. Vielmehr wird man zur Bestimmung der einzelnen Konstanten auf feinere Züge des Kernbaues eingehen müssen, die von den Einzelwerten der Konstanten empfindlich abhängen (z. B. der Massendefekt des Deuterons). Auch die Frage, ob etwa außer den Majoranaschen Austauschkräften noch andere geringere Kräfte im Bau des Atomkerns mitwirken (z. B. Kräfte zwischen gleichen Partikeln), wird man wohl nur aus solchen feineren Zügen des Kernaufbaus beantworten können.

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über eine mit flüssiger Luft gekühlte Glimmentladungsröhre.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam[1]).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juli 1935.)

Es wird über eine neue vereinfachte Ausführung einer durch flüssige Luft gekühlten lichtstarken Glimmentladungsröhre berichtet, bei der beide Elektroden gekühlt sind und deren Verbrauch an flüssiger Luft sehr gering ist. Mit Kathoden der beschriebenen Art läßt sich z. B. die Hyperfeinstruktur der grünen Tl-Linie 5351 bereits mit einer Substanzmenge von 10^{-6} g photographieren.

Kürzlich haben einer der Verfasser und Gollnow über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen berichtet[2]). Es war dort bereits auf die Konstruktion einer nach den gleichen Prinzipien arbeitenden, jedoch mit flüssiger Luft statt mit Wasser gekühlten Entladungsröhre hingewiesen worden. Da diese Röhre sich inzwischen bei der Untersuchung des Cassiopeiums gut bewährt hat[3]), möchten wir sie hier kurz beschreiben.

Die Vorteile der früheren Röhre, im besonderen der Edelgaskreislauf und die Form der Kathode sollten gewahrt bleiben und zur Erzielung einer möglichst guten Kühlung Kathode *und* Anode gekühlt werden. Vor einigen Jahren hat bereits einer der Verfasser eine mit flüssiger Luft gekühlte Hohlkathodenentladungsröhre beschrieben[4]), bei der jedoch nur die Kathode gekühlt war, während die Anode nicht mit der flüssigen Luft in Berührung stand. Bei dieser Röhre waren die Elektroden durch Glas und Siegellack voneinander isoliert. Da bekanntlich Siegellack bei tiefen Temperaturen spröde wird und springt, mußte die Isolationsstelle außerhalb der flüssigen Luft bleiben und es war nicht möglich, auch die Anode direkt zu kühlen.

Um beide Elektroden gleichzeitig kühlen zu können, muß man die Isolationsstelle in die flüssige Luft verlegen und die Aufgabe ist, ein Isoliermaterial zu finden, das auch bei der Temperatur der flüssigen Luft vakuumdicht ist. Nach mancherlei Vorversuchen hat sich mit Apiezonfett[5]) be-

---

[1]) Der eine von uns (Th. Schmidt) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Potsdam ermöglicht. — [2]) H. Schüler u. H. Gollnow, ZS. f. Phys. **93**, 611, 1935. — [3]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ebenda **95**, 265, 1935. — [4]) H. Schüler, ebenda **59**, 149, 1930. — [5]) Geliefert durch die Firma Leybold, Köln.

strichenes Seidenpapier als brauchbar erwiesen. In Fig. 1 ist die neue Röhre im Längsschnitt dargestellt. Die Dimensionen sind aus dem beigefügten Maßstab zu ersehen. Die Anode besteht aus einem Neusilberrohr N. Ihr oberes Ende ist durch das aufgekittete Beobachtungsfenster F abgeschlossen. Seitlich mündet die Zuleitung Z des Edelgaskreislaufs[1]). Dicht darunter befindet sich ein kleiner Wassermantel mit den Zuführungen 1 und 2, der verhindern soll, daß sich der Kitt des Beobachtungsfensters F abkühlt und springt. Das untere Ende des Neusilberrohres ist verstärkt und trägt ein Gewinde, auf das der Aluminiumring R fest aufgeschraubt wird. Vor dem Zusammenschrauben wird das Gewinde mit Apiezonfett bestrichen; auf diese Weise bleibt es auch bei tiefen Temperaturen vakuumdicht.

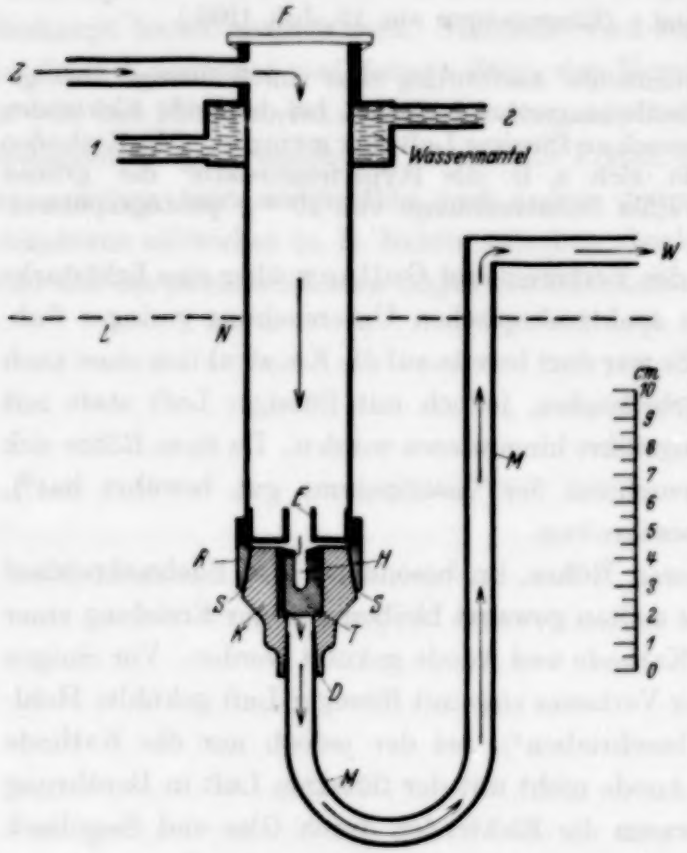


Fig. 1.

Die Kathode besteht aus dem durchbohrten Aluminiumkörper K. In den oberen, weiteren Teil der Durchbohrung paßt genau das Aluminiumtöpfchen T mit dem Hohlraum H, dem Sitz der Entladung. Dieses Töpfchen hat die gleiche Ausführung, wie sie in der früheren Arbeit eingehend beschrieben worden ist[1]). Der untere Teil der Durchbohrung von K ist als Schliff ausgebildet. Der Gegenschliff ist das Ende des U-förmig gebogenen Neusilberrohres M, dessen anderes Ende W die Ableitung zum Edelgaskreislauf bildet. Der Schliff D wird ebenfalls durch Apiezonfett gedichtet.

Der obere Teil des Kathodenkörpers K und der untere Teil des Ringes R der Anode sind als Konus und dazu passender Gegenkonus ausgebildet. Die beiden Konen sind sehr genau ineinander eingeschliffen. Anode und Kathode

[1]) H. Schüler u. H. Gollnow, l. c.

werden nun in der Weise gegeneinander isoliert, daß auf die Schliffläche S der Kathode ein oder zwei Lagen passend zurechtgeschnittenes und auf beiden Seiten mit Apiezonfett bestrichenes Seidenpapier gebracht werden. Damit diese Dichtung auch bei tiefer Temperatur brauchbar bleibt, muß das Papier möglichst dünn sein. Man wählt es so, daß bei den auftretenden Spannungen gerade noch kein Durchschlag erfolgt. Nach einigem Probieren haben wir ein ungebleichtes und schwach geleimtes Seidenpapier von 0,04 mm Stärke geeignet gefunden. Dieses hält bereits in einfacher Schicht Spannungen von einigen 100 Volt aus. Die dabei auftretenden Feldstärken sind recht erheblich, sie betragen über 100000 Volt/cm. Diese Dichtung ist für unsere Zwecke sehr brauchbar, sie hält jedoch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht unbegrenzt lange; nach einigen Stunden beginnt sie langsam Gas durchzulassen. Das scheint davon herzurühren, daß das Fett auszukristallisieren beginnt und sich winzige Spalten und Risse bilden. Bringt man nämlich durch Wegnahme der flüssigen Luft das Fett auf Zimmertemperatur, so schließen sich die Risse und die Röhre ist wieder dicht. Da unsere längsten Aufnahmezeiten 3 bis 4 Stunden nicht überschreiten, genügt diese Dichtung vollkommen. Für wesentlich längere Belichtungszeiten müßte man die Röhre zwischendurch kurz aus der flüssigen Luft herausnehmen und dann wieder abkühlen.

Zum Betriebe hängt man die Röhre in ein $^3/_4$ Liter-Dewar-Gefäß von etwa 10 cm lichter Weite. Es ist darauf zu achten, daß die Abkühlung langsam erfolgt. Man füllt deshalb das Dewar-Gefäß zuerst nur bis zur Höhe des Schliffes D mit flüssiger Luft und wartet, bis sie nicht mehr verdampft. Dann ist die ganze Röhre durchgekühlt und man kann bis zur Linie L auffüllen.

Als Material sind Neusilber und Aluminium gewählt: Neusilber außerhalb der Entladung wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit, Aluminium als Kathode wegen seiner großen Wärmeleitfähigkeit und weil es als Kathodenmaterial schwach zerstäubt.

Bei Verwendung anderer Metalle ist darauf zu achten, daß an den Verbindungsstellen das sich stärker zusammenziehende Metall wie bei der beschriebenen Röhre immer außen liegt.

Neben den guten spektroskopischen Eigenschaften hat die Röhre noch den Vorzug, beim Betrieb sehr wenig flüssige Luft zu verbrauchen. Bei 250 Volt Röhrenspannung und 60 mA, d. h. einer Leistung von 15 Watt, die zur Erzeugung lichtstarker Spektren für Hyperfeinstrukturaufnahmen in den meisten Fällen ausreicht, beträgt der Verbrauch an flüssiger Luft knapp $^1/_2$ Liter in der Stunde. Da die Röhre ohne Entladung nur sehr wenig

flüssige Luft verbraucht, dient diese Menge fast vollständig zur Vernichtung der auftretenden Entladungswärme.

Bei der Untersuchung wertvoller Substanzen, deren Wiedergewinnung notwendig ist, empfiehlt es sich, einen Einsatz E, der federnd in der Anode sitzt, zu benutzen. Er fängt die geringen, trotz des Gasfensters (l. c.) herausdiffundierenden Substanzmengen auf.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir darauf hinweisen, daß inzwischen mit der früher beschriebenen wassergekühlten Röhre weitere Versuche gemacht wurden, um festzustellen, mit wie geringen Substanzmengen sich brauchbare Hyperfeinstrukturaufnahmen erzielen lassen. Es konnte bereits mit 10^{-6} g die Hyperfeinstruktur der grünen Thalliumlinie λ 5351 photographiert werden.

Bei der technischen Durchkonstruktion dieser Röhre hat uns der Leiter der hiesigen Werkstatt, Herr Mechanikermeister Herrmann, bereitwilligst unterstützt.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Lichtanregung in He durch He-Atomstoß bei 0 bis 6000 Volt.

Von **W. Maurer** in Darmstadt.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1935.)

Die Lichtanregung in He durch He-Atomstoß wurde beobachtet und es wurden die Anregungsfunktionen für 13 He-Linien bestimmt von 300 bis 6000 Volt. Zwischen diesen Ergebnissen und der Lichtanregung in He durch Elektronenstoß besteht in einigen Punkten eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

§ 1. Ziel der Arbeit.

Während beim Elektronenstoß ein ausgedehntes Erfahrungsmaterial über Einsatz und Spannungsabhängigkeit der Lichtanregung und Ionisation vorhanden ist, gibt es für den Ionen- und Atomstoß nur wenige systematische Arbeiten. Das hat experimentelle und theoretische Gründe. Es fehlt zur Zeit noch an einfach zu handhabenden, intensiven und homogenen Ionenquellen. Da die Wellenmechanik am ehesten für den Protonenstoß Aussagen zu machen gestattet, wurde zu Beginn dieser Arbeit nach einer für Lichtanregungsversuche ausreichenden Protonenquelle gesucht. Alle Versuche verliefen vorerst wenig befriedigend. Erst mit Hilfe einer unselbständigen Glimmentladung gelang es, Ionenströme in Wasserstoff und He von 10 Milliamp/cm^2 herzustellen. Es erschien jedoch wenig aussichtsreich, eine magnetische Trennung der Atom- und Molekülionen im Ionenstrahl vorzunehmen. He war deshalb geeigneter, weil ein He-Ionenstrahl nur einfach geladene Ionen enthält, solange man mit der Spannung der Glimmentladung oder mit der Energie der stoßenden Elektronen unter der Ionisierungsspannung des He-Ions bleibt. Zur Trennung der Ionen von den Atomen genügt in diesem Fall ein elektrisches Feld.

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß die Umladung bei He sehr stark ist. Das gleiche wurde von McPherson beobachtet[1]). Es war leichter, einen starken homogenen He-Atomstrahl zu bekommen als einen Ionenstrahl. Es wurde deshalb die Lichtanregung in He durch He-Atomstoß beobachtet. Es gelang, die Anregungsfunktionen von 13 He-Linien von 0 bis 6000 e-Volt auszumessen.

§ 2. Beschreibung der Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Sie besteht im wesentlichen aus der Ionenerzeugungsvorrichtung *A* und dem Beobachtungsraum *B*. An den in

[1]) A. I. Mc Pherson, Phys. Rev. **41**, 686, 1933.

Fig. 1 angedeuteten Stellen strömte dauernd He zu, welches durch die Spalte 1 und 3 durch eine dreistufige Stahldiffusionspumpe abgesaugt wurde. Der Druck in A wurde konstant $= 80 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gehalten. In B konnte er von 25 bis $80 \cdot 10^{-3}$ mm Hg einreguliert werden. Das Druckgefälle an Spalt 1 betrug 1 : 4,5.

Von der Oxydkathode K[1]) zur Anode A floß nach rechts ein Elektronenstrom von 100 bis 300 Milliamp. Er wurde von den Magnetspulen M zu einem scharfen waagerechten Strahl konzentriert. Die zwischen der Platte Z und Spalt 1 durch Stoßionisation erzeugten Ionen wurden durch ein Spannungsgefälle von 60 Volt zwischen Z und Spalt 1 durch Spalt 1 hindurchgezogen. Die weitere Beschleunigung erfolgte zwischen 1—2—3 in einem Gebiet verringerten Drucks. Zwischen 1 und 2 lag eine konstante Spannung von 300 Volt, und zwischen 2 und 3 eine veränderliche Spannung von 0 bis 6000 Volt. Die freie Weglänge der He-Ionen war wahrscheinlich größer als die Entfernung 1—3, so daß nur wenige He-Ionen vor dem Durchlaufen von Spalt 3 umladen konnten. Da die freie Weglänge von He-Ionen in He noch nicht gemessen worden ist, mußte sie abgeschätzt werden. Zwischen Spalt 3 und 4 lag ein feldfreier Raum. Das hier durch Umladung der He-Ionen entstehende Ionen-Atomgemisch wurde im Kondensator C in einen Atom- und Ionenstrahl aufgespalten. Sowohl der Atomstrahl als auch der abgespaltene Ionenstrahl waren scharf begrenzt, wie es bei einem geschwindigkeitshomogenen Strahl zu erwarten ist (s. dazu § 4).

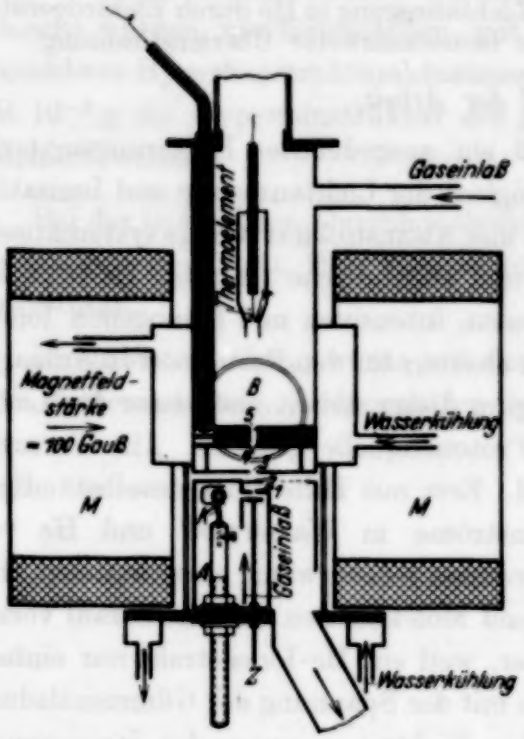


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Das Stoßleuchten des Atomstrahls in der Mitte des Raumes B wurde senkrecht zur Zeichenebene an der Stelle des Doppelkreises beobachtet. Streulicht wurde beseitigt durch ein sogenanntes Woodsches Horn

[1]) Die Oxydkathoden wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Germershausen, Akkumulatorenfabrik Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

hinter der Stelle der Lichtanregung und außerdem durch passende Blenden zwischen dem Spektrographenspalt und Atomstrahl.

Die im oberen Teil von Raum B schematisch eingezeichnete Vorrichtung enthielt ein Thermoelement zur Messung des Atomstrahls (Näheres siehe § 5).

§ 3. He-*Kreislauf*.

Das He wurde einer Bombe entnommen. Es enthielt ganz geringe Mengen Argon. Die in der Versuchsanordnung immer wieder frei werdenden Fremdgase wurden in zwei hintereinander liegenden Kohleabsorptionsrohren aufgefangen. Das gereinigte He wurde der Apparatur wieder zugeführt. Die Reinheit des He war derart, daß auch auf überbelichteten Atomstoßaufnahmen niemals Glieder der Balmer-Serie auftraten.

Der Druck wurde mit einer Reduzierkapillare mit veränderlichem Strömungswiderstand reguliert. Die Druckmessung erfolgt mit einem Mc Leod-Manometer, welches am Woodschen Horn direkt am Beobachtungsraum angeschlossen war, so daß keine falschen Druckmessungen infolge der starken Gasströmung eintreten konnten.

Quecksilber- und Fettdämpfe wurden mit flüssiger Luft ausgefroren.

§ 4. *Geschwindigkeitshomogenität des Atomstrahls.*

Die Geschwindigkeitsverteilung im Ionenstrahl, welcher Spalt 1 (Fig. 1) verließ, wurde mit zunehmender Zugspannung zwichen Z und 1 geringer. Von ihrer Größe hing aber die Intensität des Ionenstrahls wesentlich ab. Diese Spannung konnte wegen der Intensität des Ionenstrahls nicht kleiner als 60 Volt genommen werden. Nur bei den Versuchen unter 200 Volt betrug sie 20 Volt. Bei hohem Druck kamen auf dem Beschleunigungswege 1—2—3 Umladungen vor, so daß die Ionen nicht die ganze Beschleunigungsspannung in geladenem Zustande durchliefen. Um dies zu vermeiden, wurde der Beschleunigungsraum 1—2—3 direkt mit der Diffusionslampe verbunden (siehe auch § 2).

Um die Geschwindigkeitshomogenität und die Übereinstimmung der tatsächlichen Spannung mit der außen angelegten Spannung zu bestätigen, wurden Gegenspannungskurven aufgenommen. Hierzu wurde in Fig. 1 das Thermoelement entfernt und von oben her in B ein Rohr eingeführt, welches 5 mm über Spalt 5 endete. Den Abschluß nach unten bildete eine Platte mit einem Loch von 0,01 mm. Das Loch der Verschlußplatte fand sich in Richtung der Spalte 1—5 und blendete einen Teil des He-Ionenstrahls aus. Durch eine besondere Pumpe wurde der Druck in diesem Rohr unter $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gegenüber $25 \cdot 10^{-3}$ mm Hg in B gehalten. In dem eva-

kuierten Rohr befand sich ein Aufhänger, der auf beliebiges positives Potential aufgeladen werden konnte. Mit ihm wurden in der üblichen Weise Gegenspannungskurven aufgenommen. Wichtig ist, daß die Abbremsung der He-Ionen in einem Raum sehr geringen Druckes erfolgte. Weil deshalb im Bremsraum keine Umladungen stattfinden konnten, gaben die gewonnenen Gegenspannungskurven die tatsächliche Geschwindigkeit der He-Ionen an. Fig. 2 zeigt ein Beispiel einer solchen Messung. Aus dem Endabfall der Kurve gewinnt man ein Urteil über die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl. Bei einer größeren Beschleunigung bleibt diese Homogenität dem absoluten Wert nach erhalten, d. h. sie wird relativ besser. Aus diesem homogenen He-Ionenstrahl entstand durch Umladung der Atomstrahl. Da die Geschwindigkeit bei der Umladung bekanntlich erhalten bleibt, hatte der Atomstrahl dieselbe Intensität wie der Ionenstrahl. Die Entstehung angeregter oder metastabiler He-Atome durch Umladung ist nach dem Resonanzprinzip von Kallmann und Rosen sehr unwahrscheinlich[1]).

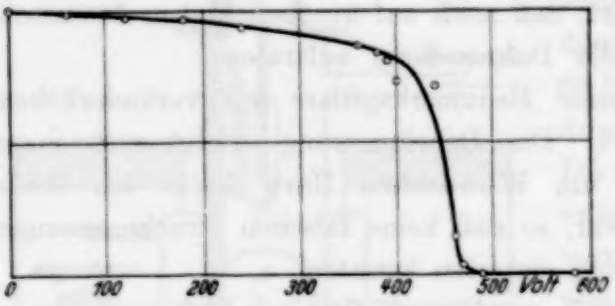


Fig. 2. Gegenspannungskurve der He-Ionen. (Die Beschleunigungsspannung zwischen Spalt 1 und 2 in Fig. 1 betrug 420 Volt.)

§ 5. Messung des Atomstrahls mit dem Thermoelement.

Die Intensität von Ionenstrahlen läßt sich wegen ihrer Ladung leicht messen. Diese Methode versagt bei Atomstrahlen. In dieser Arbeit wurde die kinetische Energie der Atome und Ionen mit einem Thermoelement bestimmt (Fig. 1). Dieses konnte nach Bedarf senkrecht verschoben und im Vakuum an die Stelle der Stoßanregung über Spalt 5 gebracht werden. Gleichzeitig diente das ganze Metallgehäuse als Auffänger für die Ionen.

Beim Einschalten des Trennkondensators C ging der *Ionenstrom*, wie es sein mußte, auf 0 zurück. Die Spannung am Kondensator C war so groß gewählt, daß ihn die Ionen nicht verlassen konnten. Gleichzeitig ging der *Thermostrom* um einen gewissen Bruchteil, welcher dem ausgeschiedenen Ionenstrahl entsprach, zurück. Auf diesem Wege wurde in der allgemein üblichen Weise eine Eichung des Thermoelements mit dem Ionenstrahl vorge-

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, Naturwissensch. **18**, 448, 1930.

nommen und die Stärke des Atomstrahls berechnet. Da der Thermoelementausschlag der kinetischen Energie der Atome proportional ist, kann man ein relatives Maß für die Intensität des Atomstrahls erhalten, wenn man den Ausschlag des Thermoelements durch die Spannung des Atomstrahls (d. h. kinetische Energie) dividiert. Man erhält so den Verlauf der Atomstrahlintensität mit der Spannung, aber nicht die absolute Größe. Diese letztere wurde dann willkürlich so gewählt, daß in der graphischen Darstellung der Ergebnisse nach beiden Methoden die mittlere Höhe beider Kurven gleich wurde. Beide Messungen stimmten von 1000 bis 6000 Volt bis auf wenige Prozent überein, bei 500 bis 1000 Volt waren Abweichungen bis 13% vorhanden.

Der Atomstrahl enthielt sofort nach seinem Austritt aus dem Trennkondensator sicher keine Ionen. Es konnten sich aber auf dem Wege vom Trennkondensator C zum Thermoelement durch Stoßionisation Ionen bilden. Wenn der Trennkondensator in Betrieb war, floß aber *kein* Ionenstrom zum Thermoelementgehäuse. Die Zahl der durch Stoßionisation neu entstandenen Ionen war also sehr gering.

§ 6. Spektrograph — Photographische Platte — Graukeil — Photometer — Methode zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse.

Zur Untersuchung des Stoßleuchtens stand ein sehr lichtstarker Spektrograph zur Verfügung (asphärisch geschliffene Linse, Öffnungsverhältnis 1 : 0,9, Brennweite = 3 cm, *ohne* Kittflächen). Die Belichtungszeiten betrugen 1 Minute bis 6 Stunden.

Zu den Aufnahmen wurde die orthochromatische Perutz-Fliegerplatte verwandt. Sie zeichnet sich durch Feinkörnigkeit, relativ gute Allgemeinempfindlichkeit, durch ein geringes Loch im Grünen und durch einen geringen Schleier beim Entwickeln aus. Besonders angenehm war, daß der Schwarzschild-Faktor für Zeitverhältnisse von 1 : 10 praktisch von der Wellenlänge unabhängig ist. Alle Aufnahmen wurden unter konstanten Bedingungen entwickelt.

Bei der Bestimmung der Intensitätsverhältnisse im Stoßleuchten wurde ein Graukeil von Herlango (Wien) verwandt. Die Wellenlängenabhängigkeit seines Absorptionskoeffizienten wurde experimentell bestimmt.

Zur Photometrierung der Platten wurde ein im hiesigen Institut von Herrn Oberwerkmeister Sting gebautes Photometer nach Koch-Goos benutzt. Die Methode, nach der die Intensitätsverhältnisse der He-Linien im Stoßleuchten bestimmt wurden, ist in einer früheren Arbeit an einem

Beispiel beschrieben worden und wird deshalb hier übergangen[1]). Im Verlauf der Arbeit wurden ungefähr 800 Aufnahmen gemacht und ausphotometriert.

§ 7. *Strom- und Druckabhängigkeit der Lichtanregung.*

Bei sehr großer Teilchenzahl im He-Atomstrahl kann ein ruhendes He-Atom nach einem ersten Stoß vor Ablauf der Lebensdauer des angeregten Terms durch einen zweiten Stoß in einen höheren angeregten Zustand übergehen. Bei kleinem Strom finden solche Doppelstöße nicht statt, die Lichtanregung steigt dann linear mit dem Strom an.

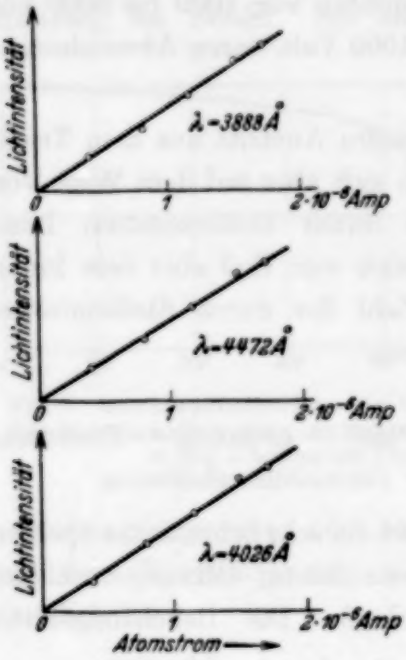


Fig. 3. Stromabhängigkeit der Lichtanregung.

Damit ein bewegtes He-Atom im Beobachtungsraum nicht mehrere Zusammenstöße erleidet, muß der Druck so gering genommen werden, daß die Lichtanregung mit dem Druck linear zunimmt. Auch bei Stößen zweiter Art der angeregten He-Atome mit solchen im Grundzustand und bei einer Beeinflussung des Stoßprozesses durch engbenachbarte Atome würde das Stoßleuchten nicht linear mit dem Druck ansteigen.

a) *Stromabhängigkeit.* Der He-Druck betrug $40 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und die Spannung 1300 Volt. Wie oben geschildert, wurde der Atomstrom mit dem Thermoelement gemessen. Weil die Leuchterscheinung sehr schwach war, wurde die Stromlinearität nur für drei Linien nachgeprüft. Fig. 3 zeigt, daß die Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden liegen.

b) *Druckabhängigkeit.* Bei diesen Versuchen betrug die Spannung wie unter a) 1300 Volt, und die Teilchenzahl im Atomstrom entsprach der eines Ionenstroms von $2 \cdot 10^{-6}$ Amp. Aus technischen Gründen konnte der Atomstrom nicht konstant gehalten werden, wenn der Druck im Beobachtungsraum B geändert wurde. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit geschah deshalb indirekt. In Fig. 4 sind nach unten hin aufgetragen, z. B. für $\lambda = 5016$ $(3\,^1P - 2\,^1S)$ die Werte für $\log \frac{\text{Intensität von } \lambda = 5016}{\text{Intensität von } \lambda = 3888}$

[1]) W. Maurer u. R. Wolf, ZS. f. Phys. **92**, 100, 1934.

bei verschiedenen Drucken. Wenn sämtliche Kurven bei kleinen Drucken waagerecht wären, so würde das bedeuten, daß die Intensitätsverhältnisse aller Linien, bezogen auf die stärkste bei kleinem Druck, unabhängig vom Druck sind. Wenn dann die Intensität von $\lambda = 3888$ ($3\,^1P - 2\,^1S$) druckproportional wäre, wären es alle Linien mit waagerechtem Kurvenverlauf auch. Wenn wir das annehmen, wären also die Glieder der Singuletthauptserie nicht druckproportional. Nach diesem Ergebnis war es wünschenswert,

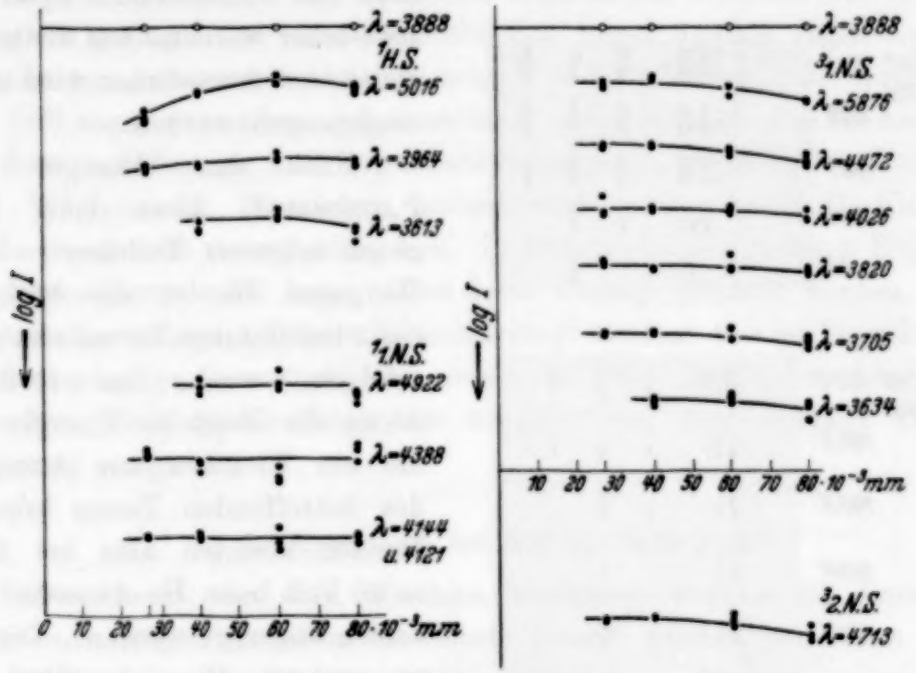


Fig. 4. Druckabhängigkeit der Lichtanregung.
$\left(\text{Ordinate z. B. für } \lambda = 5016\text{: } \log \frac{\text{Intensität von } \lambda = 5016}{\text{Intensität von } \lambda = 3888}\right)$.

den Druck um einen Faktor 10 zu erniedrigen. Die Belichtungszeiten wären dann aber zu lang geworden. Auch Hanle berichtet in seiner Elektronenstoßarbeit in He, daß bei einem Druck von $50 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die Linie $\lambda = 3964$ ($4\,^1P - 2\,^1S$) nicht druckproportional war. Ein gleiches Verhalten bei Elektronen und He-Atomstoß ist in dem Grade zu erwarten, in dem die Druckabhängigkeit von einem Stoß zweiter Art der angeregten He-Atome herrührt.

§ 8. Ergebnisse bei 0 bis 200 Volt.

Mit dem Ziel, den Verlauf der Anregungsfunktionen bei kleiner Spannung und eventuell Anregungspotentiale zu finden, wurden einige Serienaufnahmen gemacht, wie sie Fig. 5 zeigt. Aus Intensitätsgründen mußte auf gute Geschwindigkeitshomogenität und geringen Druck verzichtet werden.

Der Druck betrug $95 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und die Geschwindigkeitshomogenität bei 100 Volt Beschleunigungsspannung ungefähr 15%. Der Atomstrom wurde nicht wie bei großen Spannungen mit dem Thermoelement gemessen, sondern als proportional dem Ionenstrom, welcher in der Beschleunigungsstufe 2—3 floß, angenommen. Dies scheint erlaubt, weil nach Rostagni der Umladungsquerschnitt von He-Ionen in He bei kleiner Spannung konstant ist[1]). Man sieht in Fig. 5, daß alle Linien bis auf $\lambda = 5016$ und 3964 mit abnehmender Spannung schwächer werden. Auf die beiden genannten Ausnahmen wird unten eingegangen werden.

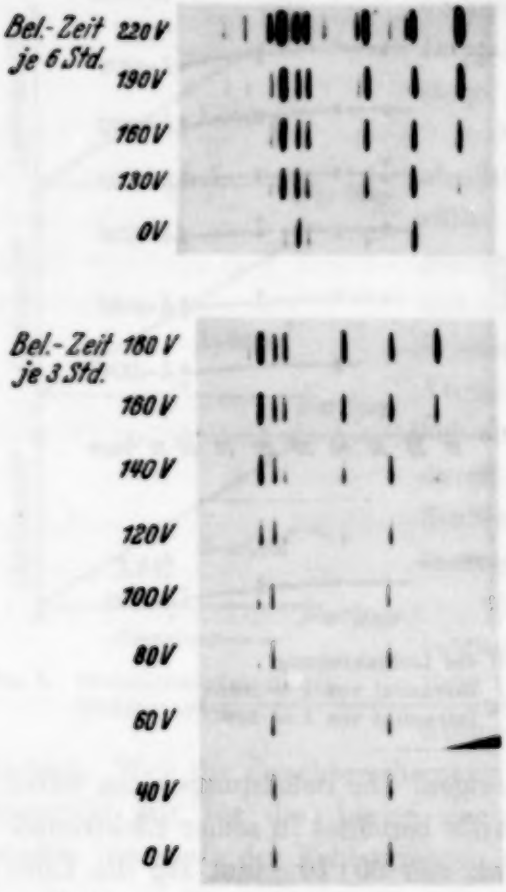


Fig. 5. He-Atomstoßleuchten bei 0 bis 200 Volt. (Wellenlängenangaben siehe Fig. 8.)

Nach dem Energie- und Impulssatz[2]) kann beim Stoß gleich schwerer Teilchen — z. B. He gegen He — die Anregung eines bestimmten Terms erst dann erfolgen, wenn das stoßende Atom die doppelte Energie hat, die ein Elektron zur Anregung des betreffenden Terms braucht. Danach könnten also bei $2 \cdot 25 = 50$ Volt beim He-Atomstoß alle Linien angeregt werden. Dies ist zu erwarten für einen Stoß, bei dem *eines* der He-Atome in einen angeregten *Singulett*term übergeht. Wenn eines der He-Atome in einen *Triplett*zustand übergeht, muß das andere Atom zumindest in den metastabilen $2\,^3S_1$-Term übergehen, damit der Gesamtspin ungeändert bleibt (Wignersches Interkombinationsverbot). Triplettlinien können also beim Atomstoß erst bei ungefähr dem Vierfachen des entsprechenden Elektronenstoßpotentials angeregt werden. Bei He kann unter 40 bzw. 80 Volt keine Lichtanregung stattfinden. Daß auch auf den Aufnahmen unter 40 Volt, z. B. bei 0 Volt, in Fig. 5 die beiden

[1]) A. Rostagni, ZS. f. Phys. **88**, 55, 1934. — [2]) G. Joos u. Kulenkampff, Phys. ZS. **35**, 257, 1924.

Linien $\lambda = 5016$ und 3964 noch stark auftreten, hängt mit der an anderer Stelle beschriebenen He-Fluoreszenz zusammen[1]). Auf den Aufnahmen der Fig. 5 rührt die Intensität von $\lambda = 5016$ und 3964 bei kleinen Spannungen ganz, und bei höheren zum größten Teil von Fluoreszenzstrahlung her, welche durch das Elektronenstoßleuchten zwischen Platte Z und Spalt 1 in Fig. 1 hervorgerufen wird.

Aus den Aufnahmen der Fig. 5 und anderen wurden Anregungsfunktionen berechnet. Aus den oben angeführten Gründen war ihre Genauigkeit gering. Von einer Reproduktion wurde deshalb abgesehen. Die berechneten Anregungsfunktionen zeigen, daß alle Linien *sicher* noch unter 100 Volt angeregt werden, und es erscheint wahrscheinlich, daß die Anregung bei dem nach Energie und Impulssatz berechneten kleinsten Wert einsetzt. Das Wignersche Interkombinationsverbot müßte beim He-Atomstoß in He theoretisch streng gültig sein. In Anbetracht der geringen Sicherheit der Versuchsergebnisse kann hierzu keine Aussage gemacht werden. Fig. 5 zeigt, daß vorwiegend Triplettlinien angeregt werden. Der im Trennkondensator abgelenkte *Ionenstrahl* war noch unter 100 Volt mit dem Auge wahrnehmbar. Sein Stoßleuchten war rot-gelb, was überwiegender Triplettanregung entspricht.

§ 9. Ergebnisse bei 300 bis 6000 Volt.

Abweichend von dem üblichen Verfahren wurden die Anregungsfunktionen folgendermaßen bestimmt: Zuerst wurden bei einem Druck von $40 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die Intensitätsverhältnisse der Linien bezogen auf die stärkste $\lambda = 3888$ ($3\,^1P - 2\,^1S$) bestimmt. Sodann wurde bei dem tiefsten Druck, bei dem die Oxydkathode (Fig. 1) noch konstant brannte und genügend Emission lieferte, die Anregungsfunktion der stärksten Linie $\lambda = 3888$ ausgemessen. Aus dieser Anregungsfunktion und den Intensitätsverhältnissen wurden die übrigen Anregungsfunktionen berechnet. Dies Verfahren hat den Vorteil, daß bei der Messung der Intensitätsverhältnisse die Versuchsbedingungen (Druck und Atomstrahlstärke) nur konstant zu bleiben brauchen, was über beliebig lange Zeiten der Fall war. Die Stärke des Atomstrahls brauchte aber nicht gemessen zu werden. Die Werte für die Intensitätsverhältnisse sind deshalb genauer als die Anregungsfunktion für $\lambda = 3888$ ($3\,^1P - 2\,^1S$). Letztere wurde bei einem Druck von $27 \cdot 10^{-3}$ mm Hg bestimmt und ist bis auf 10% genau (siehe Fig. 6). Ob sie bei 6000 Volt ein Maximum erreicht hat oder noch in geringem Maße steigt

[1]) W. Maurer u. R. Wolf, ZS. f. Phys. **92**. 100, 1934.

oder bereits abfällt, ist unsicher. Davon sind die Schlüsse, die in § 10 gezogen werden, unabhängig, weil diese auf den Intensitätsverhältnissen beruhen. Alle Anregungsfunktionen würden sich dann in gleichem Maße ändern. Fig. 6 enthält die Ergebnisse. In Fig. 7 sind senkrecht nach unten die Logarithmen der Intensitätsverhältnisse aufgetragen. Die Kurven wurden dann so verschoben, daß Glieder einer Serie untereinander zu stehen kamen. Wenn in Fig. 7 z. B. die Kurve für $\lambda = 3964$ ($4\,^1P - 2\,^1S$) von 300 bis 6000 Volt dauernd ansteigt, so bedeutet das, daß $\lambda = 3964$ gegenüber $\lambda = 3888$ dauernd ansteigt. Die logarithmischen Kurven haben also den Charakter der Anregungsfunktionen. In diesem Fall betrug der Anstieg 240 %. Die logarithmische Darstellung hat beim Vergleich von nur wenig verschiedenen Anregungsfunktionen einen Vorzug: zwei proportionale Anregungsfunktionen müssen sich in einer derartigen logarithmischen Darstellung durch Verschieben in der Senkrechten zur Deckung bringen lassen. Eine solche Möglichkeit ist leichter zu beurteilen als die Proportionalität zweier Anregungsfunktionen. In Fig. 6 und 7 sind alle Meßpunkte eingetragen. Die größten Abweichungen der einzelnen Meßpunkte betragen rund 20 %.

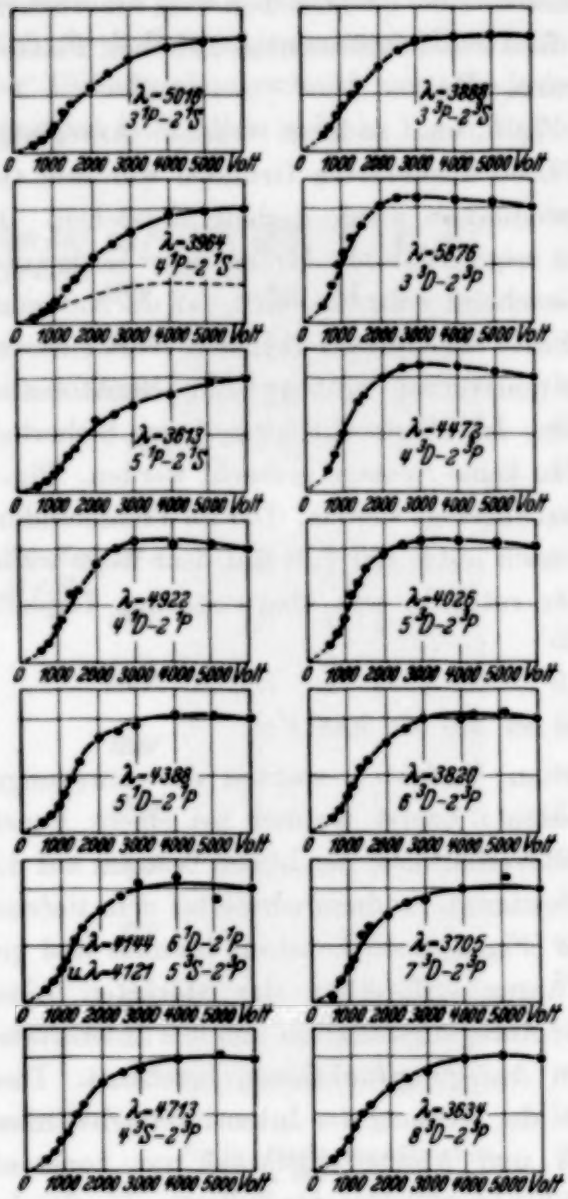


Fig. 6. Anregungsfunktionen für He-Atomstoß in He bei 300—6000 Volt.

In § 7 wurde gezeigt, daß einzelne Linien (^{1}H. S.) mit dem Druck nicht linear ansteigen. Bei geringerem He-Druck würden sich die Kurven der

Fig. 7 zweifellos ändern. Die Messungen der Anregungsfunktionen in He für Elektronenstoß einmal bei einem Druck von rund $50 \cdot 10^{-3}$ mm Hg[1]) und dann bei einigen 10^{-3} mm Hg[2]) haben im wesentlichen dieselben Anregungsfunktionen ergeben. Inwieweit eine ähnliche Druckabhängigkeit bei beiden

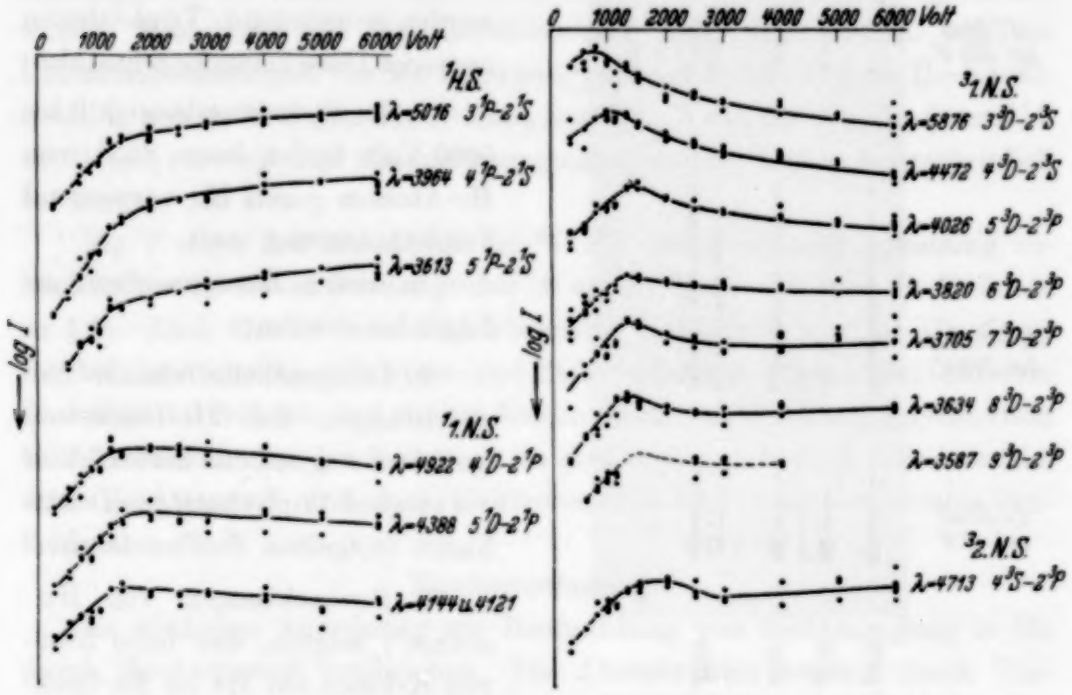


Fig. 7. Logarithmische Darstellung der Anregungsfunktionen aus Fig. 6. (Wegen der Ordinate siehe Fig. 4.)

Anregungsarten besteht, kann ohne weiteres nicht entschieden werden, doch scheint alles dafür zu sprechen, daß auch bei geringem He-Druck sich im wesentlichen die gleichen Kurven ergeben würden[3]).

§ 10. Diskussion der Ergebnisse.

Die Durchrechnung des He-Atomstoßes nach der Wellenmechanik scheitert bekanntlich an mathematischen Schwierigkeiten. Im folgenden sollen die Ergebnisse dieser Arbeit mit denen beim Elektronenstoß[1])[2]) verglichen werden.

---

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929. — [2]) O. Thieme, ebenda **78**, 412, 1932. — [3]) Der ungleiche Kurvenabfall innerhalb der [1]1. Nebenserie tritt bei hohem Druck auch bei Hanle (W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929) auf; bei Thieme (O. Thieme, ebenda **78**, 412, 1932) ist dann bei kleinem Druck der Abfall für die ausgemessenen $\lambda = 5876$ $(3\,^3D - 2\,^3P)$ und $\lambda = 4472$ $(4\,^3D - 2\,^3P)$ gleich. Ein ähnliches Verhalten bei Druckänderungen zeigt bei den Elektronenstoßmessungen die [1]2. Nebenserie. Auch sprechen die Ergebnisse dieser Arbeit gegen eine *starke* Druckabhängigkeit.

Ein Vergleich der Elektronenstoß- und He-Atomstoßaufnahmen in Fig. 8 und 5 zeigt, daß eine auffällige Übereinstimmung der He-Atomstoßaufnahmen mit den Elektronenstoßaufnahmen bei kleinen Spannungen besteht. In beiden Fällen werden vorwiegend Triplettlinien angeregt. Diese Versuche zeigen also:

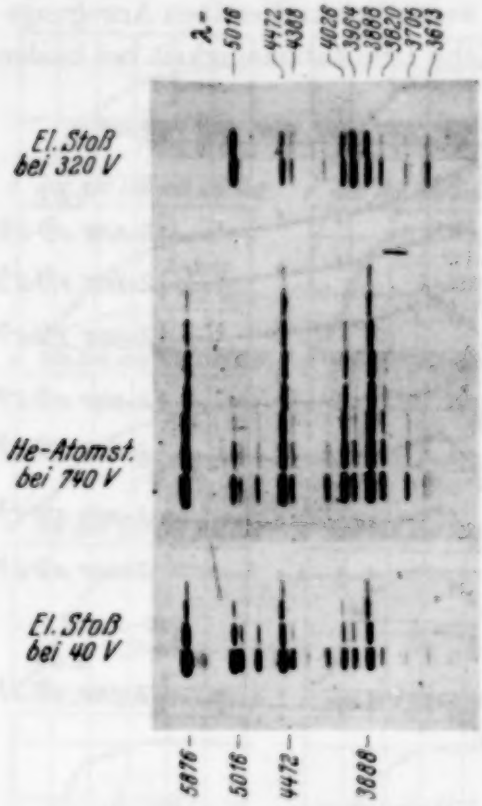


Fig. 8. Vergleich der Lichtanregung in He bei He-Atomstoß und Elektronenstoß. (Siehe auch Fig. 5.)

1. Im Spannungsbereich 0 bis 6000 Volt findet beim Stoß von He-Atomen gegen He vorwiegend Triplettanregung statt.

In diesem Zusammenhang sei folgendes erwähnt:

2. Gelegentliche visuelle Beobachtungen des He-Ionenstoßleuchtens zeigten, daß bis 6000 Volt vorwiegend Triplettanregung stattfindet (rotgelbes Stoßleuchten).

3. Beobachtungen von Bumann[1]) zeigten, daß beim Stoß von K-Ionen auf He im He-Spektrum bis 6000 Volt vorwiegend Triplettlinien angeregt werden.

4. Döpel[2]) beobachtete, daß beim Stoß von He-Atomen auf He-Atome bei 2 bis 40 kV von den He-Linien besonders die Triplettlinien stark angeregt werden.

Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß dies gleiche Verhalten in den vier angeführten Fällen mehr als Zufall ist. Das müßte Gegenstand weiterer Versuche sein. Die Energie der stoßenden Korpuskel scheint für eine vergleichende Darstellung kein geeigneter Parameter zu sein, wie auch ähnliche Versuche auf gleichem und verwandtem Gebiet gezeigt haben[3]).

Charakteristisch für den Elektronenstoß in He ist der starke Abfall aller Anregungsfunktionen für Triplettlinien bei ungefähr 40 Volt und das dauernde Ansteigen und schließliche Überwiegen der ^{1}H. S. bei 100 Volt. Diese Arbeit zeigt für den He-Atomstoß Ähnliches. In Fig. 7 steigen die

[1]) H. Bumann, Darmstadt. Noch nicht veröffentlicht. — [2]) R. Döpel, Ann. d. Phys. **16**, 1, 1933. — [3]) Handb. d. Physik Geiger-Scheel, 2. Aufl. XXII/2, Artikel von C. Ramsauer u. R. Kollath, Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber langsamen Elektronen und Ionen.

drei Glieder der ^{1}H. S. gegenüber $\lambda = 3888$ ($3\,^3P - 2\,^3S$) im ganzen Spannungsintervall an. Dieser Anstieg ist bei 6000 Volt noch nicht abgeschlossen. Zu der Frage, ob beim He-Atomstoß auch ein Gebiet vorwiegender Singulettanregung wie beim Elektronenstoß vorhanden ist, ist zu sagen, daß bei Beobachtungen an He-Kanalstrahlen bis 80 kV[1]) kein solches Gebiet gefunden wurde. Man kann hier Kanalstrahlbeobachtungen heranziehen, weil die Umladungsmessungen von Mc Pherson[2]) gezeigt haben, daß ein He-Kanalstrahl in hohem Maße aus He-Atomen besteht. Wenn für den He-Atomstoß ein Gebiet vorwiegender Singulettanregungen besteht, liegt es wahrscheinlich bei einigen 100 kV.

Fig. 7 zeigt, daß der Abfall der ^{3}1. NS. mit steigender Spannung zumindest für die ersten Glieder größer ist als für die ^{1}1. NS. (vgl. die Fußnote zu § 9). Auch dies ist beim Elektronenstoß beobachtet worden. In einem Punkte unterscheiden sich Atom- und Elektronenstoß, während bei letzterem $\lambda = 3888$ das früheste und steilste Maximum hat, ist die Anregungsfunktion beim Atomstoß eine der flachsten. In großen Zügen besteht also zwischen dem He-Atomstoß und dem Elektronenstoß eine bemerkenswerte Ähnlichkeit.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anordnung zur Beobachtung von Lichtanregung in He durch He-Atomstoß beschrieben. Die Atomstrahlen wurden durch Umladung aus He-Ionenstrahlen erzeugt. Es wurde nachgewiesen, daß die He-Ionen untereinander weitgehend gleiche Geschwindigkeit hatten. Die Intensität der Atomstrahlen wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die Lichtanregung war dem Atomstrom proportional; alle Linien, ausgenommen die Glieder der ^{1}HS., waren dem Drucke proportional. Lichtanregung findet noch unter 100 Volt statt.

Die optischen Anregungsfunktionen von 13 He-Linien, und zwar von Gliedern der

^{1}HS.	$\lambda = 5016$ $3\,^1P - 2\,^1S$,	^{3}HS.	$\lambda = 3888$ $3\,^3P - 2\,^3S$,
	$\lambda = 3964$ $4\,^1P - 2\,^1S$.	^{3}1. NS.	$\lambda = 5876$ $3\,^3D - 2\,^3P$,
	$\lambda = 3613$		$\lambda = 4472$ $4\,^3D - 2\,^3P$,
^{1}1. NS.	$\lambda = 4922$ $4\,^1S - 2\,^1P$,		$\lambda = 4026$ $5\,^3D - 2\,^3P$,
	$\lambda = 4388$ $5\,^1D - 2\,^1P$,		$\lambda = 3819$ $6\,^3D - 2\,^3P$,
			$\lambda = 3705$ $7\,^3D - 2\,^3P$,
			$\lambda = 3634$ $8\,^3D - 2\,^3P$,
		^{3}2. NS.	$\lambda = 4713$ $4\,^3S - 2\,^3P$

[1]) W. Gerschlauer, Darmstadt. Noch nicht veröffentlicht. — [2]) A. I. McPherson, Phys. Rev. **41**, 686, 1933.

wurden von 300 bis 6000 Volt ausgemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß zwischen dem He-Atomstoß und dem Elektronenstoß in He in folgenden Punkten eine Ähnlichkeit besteht: Die Lichtanregung durch He-Atomstoß bei 0 bis 6000 Volt entspricht der Lichtanregung durch Elektronenstoß bei 0 ungefähr 40 Volt, und zwar ist in beiden Fällen vorhanden:

1. Starke Triplettanregung.
2. Dauernder Anstieg der Singuletthauptserie.
3. Ähnliches Verhalten der Singulett-1. Nebenserie und Triplett-1. Nebenserie.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Rau, danke ich für sein stetes förderndes Interesse, Herrn Oberwerkmeister Sting für die sorgfältige Ausführung der mannigfachen mechanischen Arbeiten.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Beiträge zur künstlichen Radioaktivität (Curie-Joliot-Prozesse). II.[1])

Von **Hermann Fahlenbrach** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1935.)

Es wird über Versuche an Curie-Joliot-Prozessen von Mg und Si berichtet.

1. Als unmittelbare Ergänzung zu einer kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[1]) über künstliche Radioaktivität soll im folgenden über Ergebnisse von Curie-Joliot-Prozessen an Silicium und Magnesium berichtet werden. Die Methodik der Untersuchung ist in der oben zitierten I. Mitteilung beschrieben. Ergänzend ist hier nur noch folgendes zu sagen: Wegen der kleineren Effekte für Magnesium gegenüber Al und B wurde zur Bestimmung der Anregungskurve für Luftreichweiten der α-Strahlen $< 6{,}2$ cm ein größeres Zählrohr als in der I. Mitteilung angegeben, benutzt. Es wurde dadurch eine Verdoppelung bis Verdreifachung des Effektes im alten Zählrohr erreicht. Das neue Zählrohr bestand ganz aus dünnwandigem Al (100 μ), war 4 cm lang und hatte einen Durchmesser von 2 cm; der Nulleffekt wurde dadurch natürlich auch erheblich (um das Drei- bis Vierfache) vergrößert. Da mir gegen früher ein besser auflösendes Addierwerk zur Verfügung stand, konnte ferner immer unmittelbar nach der Bestrahlung mit der Messung begonnen werden, während früher gewartet werden mußte, bis der Effekt zu einem meßbaren Grade abgesunken war.

Ergebnisse.

2. *Silicium.* Vorbereitende Messungen bei tagelanger Bestrahlung von Si mit ThB + C- als auch mit Po-α-Strahlen machten für Si einen Curie-Joliot-Prozeß mit langer Halbwertszeit wahrscheinlich. Wegen der Kleinheit des Effektes und einer nicht ausgeschlossenen Verseuchungsmöglichkeit waren diese Ergebnisse nicht zwingend. Es wurde daher einmal 18 Tage lang ununterbrochen eine Bestrahlung von Si-Pulver mit α-Strahlen von ThB+C vorgenommen, und zwar in der Weise, daß jeden Morgen das Präparat, das ja mit 10,6 Stunden Halbwertszeit abfällt, erneuert wurde. Die Anfangs-

[1]) Als erste Mitteilung siehe H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **94**, 607, 1935, im folgenden mit a. a. O. bezeichnet. Über einige Ergebnisse dieser Arbeit wurde schon früher kurz berichtet: H. Fahlenbrach, Naturwissensch. **23**, 288, 1935.

stärke des Präparates betrug etwa 6 mg Aktivität. Zwischen Präparat und Silicium befand sich eine zu Beginn dichte Zaponlackfolie, die eine Verseuchung von ThB + C ausschließen sollte. Da die Strahlen die Zaponlackfolie mit der Zeit angreifen, war eine Verseuchung nicht vollständig auszuschließen. Nach der 18tägigen Bestrahlung zeigte das bestrahlte Si einen

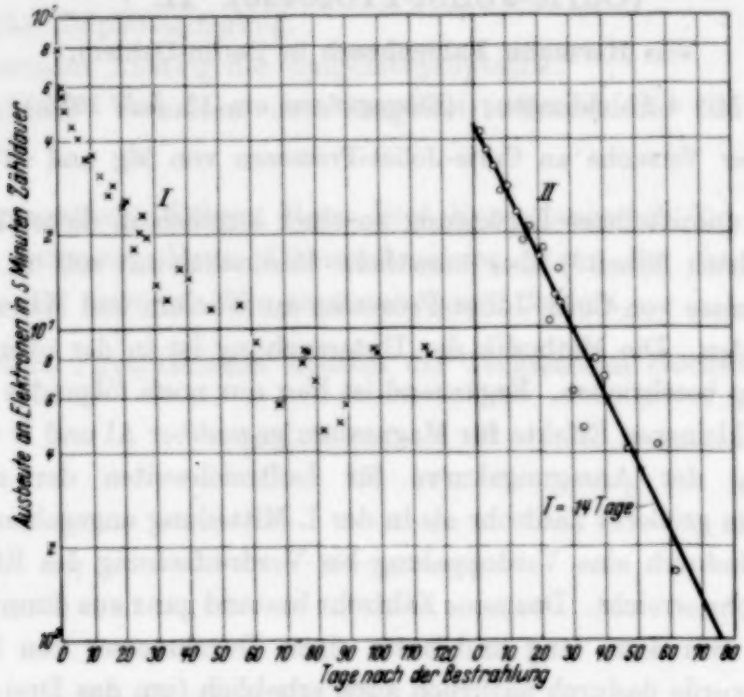


Fig. 1. Zeitlicher Abfall der Aktivität bei Silicium, das 18 d ununterbrochen mit Th B + C-α-Teilchen (maximal 6 mg, minimal 1 mg) bestrahlt wurde.

Anfangseffekt von etwa 14 Teilchen pro Minute. Der Nulleffekt des Zählrohrs betrug dagegen 5 bis 6 Teilchen. Es ergab sich also eine meßbare Aktivität. Die Abfallskurve wurde über 8 Halbwertszeiten, d. h. 120 Tage verfolgt (vgl. Fig. 1). Kurve I zeigt die direkte zeitliche Abfallsmessung. Zu Beginn macht sich deutlich etwas ThB + C bemerkbar; das kann man durch Subtraktion der längeren Komponente sofort entnehmen. Danach fällt die Aktivität über etwa 70 Tagen exponentiell ab. Zum Schluß bleibt noch eine schwache Restaktivität. Kurve II ist durch Abzug der ThB-Verseuchung und der Restaktivität aus I erhalten worden. Die Aktivität fällt dann exponentiell mit der Zeit ab, und zwar mit einer Halbwertszeit von 14 ± 1 Tagen.

Für Si sind folgende Curie-Joliot-Prozesse rein schematisch möglich:

1. $Si_{14}^{28} + \alpha_2^4 \rightarrow S_{16}^{31} + n_0^1$; $S_{16}^{31} \rightarrow P_{15}^{31} + e_1^0$.
2. $Si_{14}^{29} + \alpha_2^4 \rightarrow P_{15}^{32} + H_1^1$; $P_{15}^{32} \rightarrow S_{16}^{32} + e_{-1}^0$.
3. $Si_{14}^{30} + \alpha_2^4 \rightarrow P_{15}^{33} + H_1^1$; $P_{15}^{33} \rightarrow S_{16}^{33} + e_{-1}^0$.

Da die Isotopengewichte noch nicht bis zum nötigen Genauigkeitsgrade bekannt sind, läßt sich über eine energetische Unmöglichkeit irgendwelcher dieser Prozesse mit den uns heute zur Verfügung stehenden α-Strahlen nichts aussagen. Von den oben resultierenden drei instabilen Umwandlungsprodukten ist uns nur der P^{32} bekannt. Er wurde zuerst von Fermi und seinen Mitarbeitern[1]) durch Neutronenbestrahlung von Chlor und Schwefel gewonnen:

$$Cl_{17}^{35} + n_0^1 \rightarrow P_{15}^{32} + \alpha_2^4; \quad S_{16}^{32} + n_0^1 \rightarrow P_{15}^{32} + H_1^1.$$

Als Halbwertszeit wird von den italienischen Forschern neuerdings 14 d angegeben[2]). Außerdem wurde der P^{32}, auf dem Wege der beiden Fermi-Prozesse gewonnen, von Ambrosen[3]) untersucht und die Halbwertszeit zu 17,5 Tagen gefunden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der von mir gefundene Curie-Joliot-Prozeß an Si identisch mit dem obigen Prozeß 2 ist, denn erstens stimmt die gemessene Halbwertszeit ausgezeichnet zu dem Wert der italienischen Forscher, weiter ergaben Absorptionsmessungen der ausgesandten Elektronenstrahlung im wesentlichen den gleichen Absorptionskoeffizienten, wie er auch für P^{32} von Fermi und Mitarbeitern und von Ambrosen ermittelt wurde. Eine genaue Übereinstimmung konnte einmal wegen der Kleinheit des Effekts nicht erzielt werden; zum anderen mußte, um meßbare Ausbeuten zu bekommen, das Si so nahe an den Zähler herangebracht werden, daß eine Streuung den reinen Absorptionseffekt erheblich fälschte. Ob die schwache langperiodige Restkomponente (Effekt im Zählrohr = 1,5 Teilchen pro Minute) Verseuchung ist oder einem instabilen Umwandlungsprodukt der Prozesse 1 oder 3 zuzuschreiben ist, ist bei der Kleinheit des Effekts natürlich nicht feststellbar.

3. *Magnesium.* Mg hat wie Si drei Isotope, dementsprechend sind rein schematisch bei Bestrahlung mit α-Teilchen sechs Prozesse möglich:

$$1\,a)\ Mg_{12}^{24} + \alpha_2^4 \rightarrow Al_{13}^{27} + H_1^1; \quad 1\,b)\ Mg_{12}^{24} + \alpha_2^4 \rightarrow Si_{14}^{27} + n_0^1. \quad Si_{14}^{27} \rightarrow Al_{13}^{27} + e_1^0$$

$$2\,a)\ Mg_{12}^{25} + \alpha_2^4 \rightarrow Al_{13}^{28} + H_1^1; \quad 2\,b)\ Mg_{12}^{25} + \alpha_2^4 \rightarrow Si_{14}^{28} + n_0^1. \quad Al_{13}^{28} \rightarrow Si_{14}^{28} + e_{-1}^0$$

$$3\,a)\ Mg_{12}^{26} + \alpha_2^4 \rightarrow Al_{13}^{29} + H_1^1; \quad 3\,b)\ Mg_{12}^{26} + \alpha_2^4 \rightarrow Si_{14}^{29} + n_0^1. \quad Al_{13}^{29} \rightarrow Si_{14}^{29} + e_{-1}^0$$

---

[1]) E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934. — [2]) Dieselben mit B. Pontecorvo, ebenda **149**, 522, 1935. — [3]) J. Ambrosen, ZS. f. Phys. **91**, 43, 1934.

Von diesen führen, analog wie beim Si, im ganzen drei unmittelbar zu stabilen Atomkernen (1a, 2b, 3b) und drei zu instabilen (1b, 2a, 3a). Diese schematische Gleichheit von Si und Mg findet sich auch bei Ne und O und ist nur in der Gleichartigkeit des Isotopenschemas dieser Elemente und ihrer beiden Nachbarn nach größeren Ordnungszahlen hin begründet. Es gibt ferner nirgends a- und b-Prozesse für den gleichen bestrahlten Atomkern, die entweder beide sofort zu einem stabilen Umwandlungsprodukt oder beide sofort zu einem instabilen Umwandlungsprodukt führen. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß es im Bereich der leichten Elemente keine isobaren stabilen oder instabilen Atomkerne benachbarter Kernladungszahl gibt.

Von den drei zu instabilen Kernen führenden Prozessen 1b, 2a und 3a ist mit absoluter Sicherheit nur 2a bis heute bekannt. Das Umwandlungsprodukt Al^{28} ist nämlich noch durch vier andere Kernreaktionen erzeugt worden, und zwar bei Neutronenbestrahlung durch die drei möglichen Fermi-Prozesse[1]) und neuerdings durch McMillan und Lawrence[2]) durch den Deutonenprozeß: $Al^{27}_{13} + H^2_1 \rightarrow Al^{28}_{13} + H^1_1$. In allen fünf Fällen ergibt sich eine Halbwertszeit, die zwischen 2,1 und 3,0 Minuten angegeben wird. Dabei ist die Schwankung durch Unterschiede in den Meßmethoden verschiedener Autoren und nicht etwa durch Unterschiede in den Halbwerts-

Tabelle 1. Halbwertszeiten von Al^{28}.

Beobachter	Prozeß	Halbwertszeiten in Minuten
I. Curie, F. Joliot und P. Preiswerk[3])		2,75 ± 0,33
A. J. Alichanow, A. J. Alichanian und B. S. Dželepow[4])	$Mg^{25}_{12} + \alpha^4_2 \rightarrow Al^{28}_{13} + H^1_1$	3,0 ± 0,2
C. D. Ellis und W. J. Henderson[5])		2,1 ± 0,2
Diese Arbeit		2,1 ± 0,2
E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, B. Pontecorvo, F. Rasetti und E. Segré[6])	$Al^{27}_{13} + n^1_0 \rightarrow Al^{28}_{13}$ $Si^{28}_{14} + n^1_0 \rightarrow Al^{28}_{13} + H^1_1$ $P^{31}_{15} + n^1_0 \rightarrow Al^{28}_{13} + \alpha^4_2$	2,3
E. McMillan und E. O. Lawrence	$Al^{27}_{13} + H^2_1 \rightarrow Al^{28}_{13} + H^1_1$	2,6 ± 0,1

[1]) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 522, 1935. — [2]) E. McMillan u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **47**, 343, 1935. — [3]) I. Curie, F. Joliot u. P. Preiswerk, C. R. **198**, 2089, 1934. — [4]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dželepow, ZS. f. Phys. **93**, 350, 1935. — [5]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 206, 1934. — [6]) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, l. c.

zeiten der auf verschiedenen Wegen entstandenen Al^{28}-Kerne verursacht. Die Übereinstimmung in den Halbwertszeiten für die fünf Kernprozesse gestattet die sichere Aussage, daß der Prozeß 2a existiert. Tabelle 1 gibt eine Auswahl von experimentellen Bestimmungen der Halbwertszeit von Al^{28}.

Mein in der Tabelle 1 angegebener Wert wurde nach vorheriger Beschießung mit α-Strahlen von Po gewonnen. Bei vorheriger Bestrahlung mit α-Teilchen von ThB + C habe ich keine genaue Abfallskurve für Al^{28} ermitteln können, da der zum F^{17} führende Luftstickstoff trotz Bestrahlung in anderer Gasatmosphäre nicht restlos zu vertreiben war und das Ergebnis fälschte.

4. Magnesium, das mit α-Teilchen von ThC′ (8 cm Luftreichweite) bestrahlt wurde[1]), zeigte bei der Zählrohruntersuchung nach der Beschießung außer einer kurzlebigen Komponente (Al^{28} + F^{17}) eine längere Komponente *X* von 6,7 ± 1 Minute Halbwertszeit. Diese trat bei vorheriger Bestrahlung mit Po nicht auf. Untersuchungen des zeitlichen Abfalls bei verschiedenen Reichweiten der α-Strahlen, die vorher zur Bestrahlung benutzt waren, ergaben, daß das Aktivitätsverhältnis von *X* zu Al^{28} vier Minuten nach der Bestrahlung bei 7,7 cm Luftreichweite der α-Strahlen 1, bei 6,85 cm Reichweite 0,6 und bei 6,07 cm Reichweite 0,4 beträgt. Die Aktivität von F^{17} war vorher, durch getrennte Messungen an bestrahltem Po bekannt, abgezogen worden. Eine sehr genaue Bestimmung des obigen Intensitätsverhältnisses war wegen der kleinen Aktivitäten — es standen nur ThB + C-Präparate von maximal 6 mg Aktivität zur Verfügung — nicht möglich. Es ergibt sich jedenfalls aus diesen Messungen, daß der zu dem neuen Umwandlungsprodukt führende Kernprozeß sich erst bei hohen α-Strahlenergien stark dem Prozeß 2a überlagerte. Bei der Zuordnung des neuen instabilen Atomkerns mit 6,7 Minuten Halbwertszeit muß man natürlich zuerst an Si^{27} gemäß Prozeß 1b denken, da 1b mit ziemlicher Sicherheit schon von Curie und Joliot[2]) gefunden wurde. Die französischen Forscher haben neben in der Überzahl vorhandenen und von Al^{28} kommenden, negativen Elektronen auch positive Elektronen beim Mg-Prozeß beobachtet und für beide Elektronen die Energiekurven bestimmen können. Daneben könnte natürlich auch 3a mit dem instabilen Al^{29} für die neue Aktivität verantwortlich sein.

5. Zur weiteren Klärung dient die Bestimmung der Anregungsfunktion, der Ausbeutekurve an positiven und negativen Elektronen in Abhängigkeit von der Reichweite der zur Strahlung gekommenen α-Strahlen (vgl. Fig. 2 und 3). Sie wurde in der gleichen Weise wie a. a. O. erhalten. Da die Meß-

[1]) Vgl. auch H. Fahlenbrach, Naturwissensch. **23**, 288, 1935. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. (7) **5**, 153, 1934.

punkte hier sehr viel enger liegen als bei den Kurven von a. a. O., konnten wir bei der graphischen Differentiation ein kleineres Abszissenintervall wählen (2 mm). Die Kurve der Fig. 3 zeigt deutlich zwei Resonanzniveaus bei $5{,}4 \cdot 10^6$ und $6{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt. Das Bemerkenswerte gegenüber den a. a. O. publizierten Kurven an Al, B und N ist, daß in der Differentialkurve kein Abfall bei großen α-Strahlreichweiten (oberhalb der Potentialschwelle?) festzustellen ist, obwohl die Potentialschwelle für Mg sicher etwas niedriger als für Al ist. Nach den Angaben von Pollard[1]) befindet sich die Potentialschwelle für Mg bei $8{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt, für Al bei $9{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt, Chadwicks[2]) Werte liegen bedeutend niedriger (für Al $8 \cdot 10^6$ e-Volt). Der weitere ziemlich steile Anstieg der differentialen Anregungskurve für Mg nach großen α-Strahlenergien ist daher sicherlich ein Ausdruck für das unter Abschnitt 4 beschriebene Ergebnis, daß nach größeren α-Strahlenergien hin zu dem Prozeß 2a sehr stark ein zweiter Prozeß, wahrscheinlich 1b, hinzukommt.

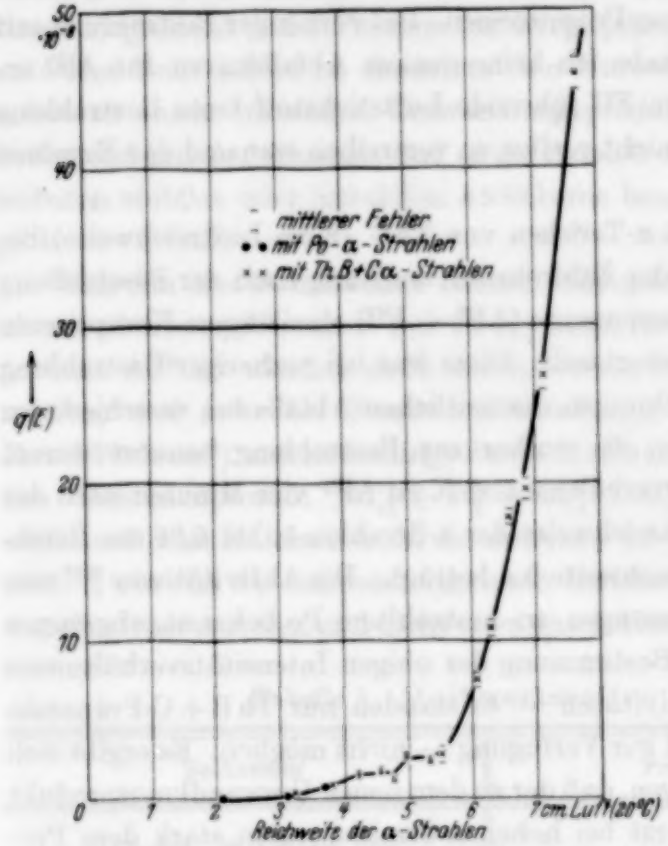


Fig. 2. Zertrümmerungswahrscheinlichkeit durch α-Teilchen verschiedener Reichweite beim Curie-Jolioteffekt an Mg (integral).

Da andererseits aus den unter Abschnitt 4 mitgeteilten relativen Verhältnismengen der beiden Prozesse bei verschiedenen α-Strahlenergien hervorgeht, daß unterhalb 6 cm Reichweite der Prozeß 2a sehr stark überwiegt, sind die beiden Resonanzniveaus bei 4,05 und 4,90 cm Luftreichweite der α-Strahlen sicherlich dem Mg^{25} zuzuschreiben. In diesem Zu-

[1]) E. Pollard, Phys. Rev. **47**, 611, 1935. — [2]) J. Chadwick, Londoner Berichte 1934.

sammenhang müssen Ergebnisse von Duncanson und Miller[1]) erwähnt werden, die die Protonenemission von Magnesium, das mit α-Teilchen bestrahlt wurde, in einem Multiplikationszähler untersucht haben. Die englischen Forscher fanden zwei Resonanzniveaus bei 4,25 und 5,00 cm Luftreichweite der α-Strahlen. Es ist außer Zweifel, daß das die gleichen Niveaus sind, die wir in der Elektronenemission gefunden haben. Da alle drei Magnesiumisotope Protonen aussenden können, war es Duncanson und Miller unmöglich, ihre Resonanzniveaus einem bestimmten Atomkern zuzuordnen. Nach unserem Ergebnis besteht nun kein Zweifel mehr, daß die Niveaus zum Mg^{25} gehören. Wir haben hier ein Beispiel, wo die Untersuchung der künstlichen Radioaktivität andere Ergebnisse der Kernphysik klärt oder zum mindesten weitgehend ergänzt. Wenn wir andererseits einen Vergleich mit den Resultaten von Klarmann[2]) an der Protonenemission der α-Strahlprozesse für Mg vornehmen, so bekommen wir keine gute Übereinstimmung. In Fig. 4 ist die Klarmannsche Anregungskurve neben der meinigen bis zur Energie der Po-α-Strahlung eingetragen. Wenn die Protonen im wesentlichen vom Mg^{25} kommen, was wir aus der Übereinstimmung der Duncanson- und Millerschen Resonanzniveaus mit den unserigen schlossen, so müßten die beiden Kurven gleich sein. Die integrale Zertrümmerungswahrscheinlichkeit nach Klarmann ist aber mehr als 100mal größer und verschwindet bei 3 cm Reichweite noch keineswegs. Nur der Kurvenverlauf zwischen 3 und 4 cm Luftreichweite der α-Strahlen hat in beiden Fällen große Ähnlichkeit. Da die Ergebnisse von Klarmann und von Duncanson und Miller unter sich (z. B. in den Resonanzniveaus) noch

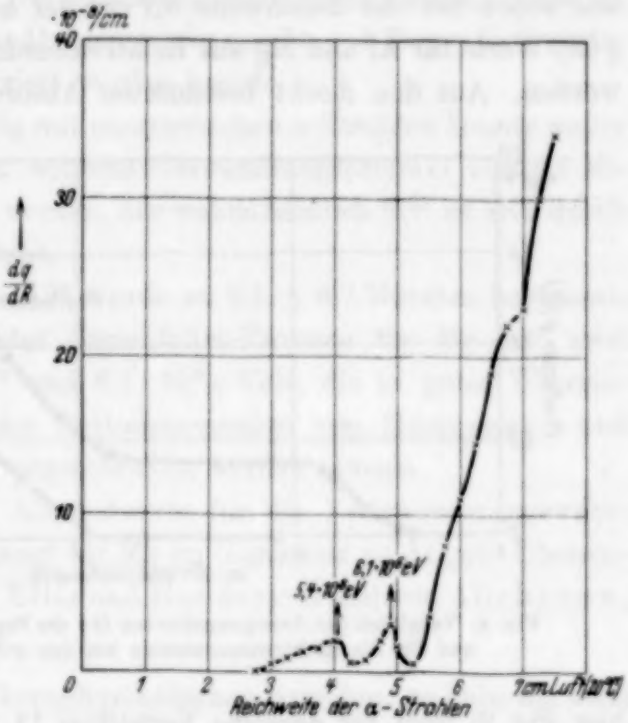


Fig. 3. Zertrümmerungswahrscheinlichkeit durch α-Strahlen verschiedener Reichweite beim Curie-Jolioteffekt an Mg (differential).

[1]) W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 396, 1934. — [2]) H. Klarmann, ZS. f. Phys. **87**, 411, 1934.

nicht übereinstimmen, müssen wir von einer weiteren Diskussion Abstand nehmen.

6. Es bleibt jetzt noch übrig, einen Vergleich meines Absolutwertes der Ausbeute mit den Werten anderer Autoren vorzunehmen. A. a. O., S. 619, war schon bei der Reichweite 3,7 cm der α-Strahlen das Verhältnis der $q\,(E)$-Werte für Al und Mg aus Relativmessungen zu $^{106}/_{14} = 7{,}6$ bestimmt worden. Aus den direkt bestimmten Absolutwerten (a. a. O., Fig. 4 und

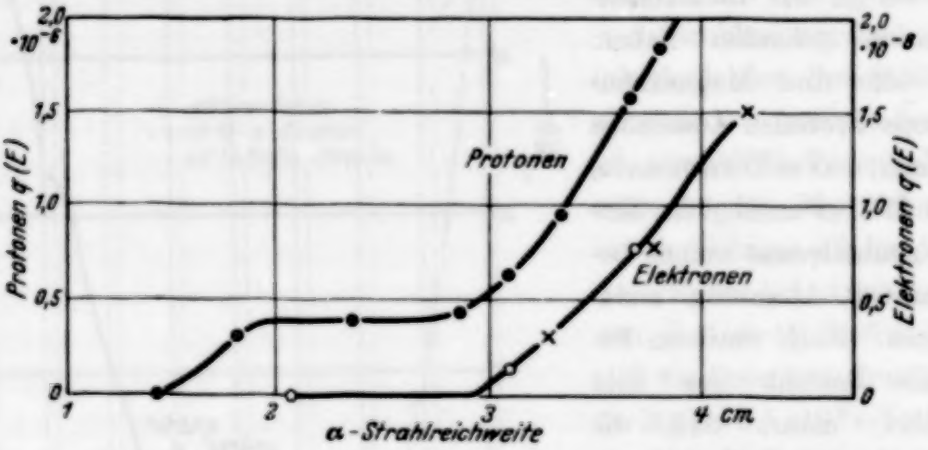


Fig. 4. Vergleich der Anregungskurven für die Protronenemission (Klarmann) und für die Elektronenemission bei den α-Strahlprozessen an Mg.

hier Fig. 2) folgt für dasselbe Verhältnis $11 : 0{,}77 = 14{,}3$. In Anbetracht der großen Fehlermöglichkeiten kann man dabei wohl von einer guten Übereinstimmung sprechen. Besonders die Relativmessung war ziemlich ungenau.

Beim Vergleich meiner Absolutwerte mit denen von Ellis und Henderson[1]) fällt folgendes auf. A. a. O. wurde gezeigt, daß im Falle des Aluminiums die absoluten Ausbeutewerte von Ellis und Henderson etwa um den Faktor 10 kleiner als die unserigen waren. Bei $7 \cdot 10^6$ e-Volt haben die Autoren für das Verhältnis der $q\,(E)$ von Al und Mg 7,3/2,0 gefunden. Das macht für $q\,(E)_{Mg} = 5 \cdot 10^{-8}$. Bei der gleichen Energie fand ich $7 \cdot 10^{-8}$. Im Gegensatz zu den Untersuchungen an Aluminium stimmten also für Magnesium die Werte gut überein. Das gleiche gilt für die Untersuchungen Alichanows, Alichanians und Dželepows[2]). Das Resonanzmaximum bei etwa 4 cm Luftreichweite der α-Strahlen wurde auch schon von diesen Autoren gefunden. Die Meßpunkte sind aber dort zu wenig dicht, um auch das Resonanzniveau bei 4,9 cm Reichweite finden zu können. Der relative

[1]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 206, 1934. — [2]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dželepow, ZS. f. Phys. **93**, 350, 1935.

Anstieg der Integralkurve der russischen Forscher und von mir stimmt auch für Mg sehr gut überein.

Zusammenfassung.

1. Bei langer Bestrahlung von Silicium mit den energiereichen α-Strahlen von ThC′ ergab sich ein Umwandlungsprodukt von 14 ± 1 Tagen Halbwertszeit, das mit dem P^{32} identifiziert werden konnte.

2. Bei Bestrahlung von Mg mit energiereichen α-Strahlen konnte außer dem bekannten Al^{28} noch ein weiteres Umwandlungsprodukt von 6,7 Minuten Halbwertszeit entdeckt werden, das wahrscheinlich Si^{27} ist und durch Umwandlung von Mg^{24} entsteht.

3. Die Halbwertszeit von Al^{28} wurde zu 2,1 ± 0,2 Minuten bestimmt.

4. Die Anregungskurve der Curie-Joliot-Prozesse für Mg gibt zwei Resonanzniveaus bei $5{,}4 \cdot 10^6$ und $6{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt, die in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der Protonenemission von Duncanson und Miller stehen und dem Mg^{25} zugeschrieben werden müssen.

5. Die Bestimmung der Absolutwerte für die Zertrümmerungswahrscheinlichkeit der α-Teilchen zeigt für Mg im Gegensatz zu Al gute Übereinstimmung zu den Werten von Ellis und Henderson und von Alichanow, Alichanian und Dželepow.

Wie bei meinen früheren kernphysikalischen Arbeiten, so habe ich auch jetzt wieder Frau Prof. L. Meitner für die Anregungen zu meinen Untersuchungen und für wichtige Unterstützungen und reges Interesse an ihnen bestens zu danken. Mein Dank gebührt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir durch Verleihung eines Stipendiums geholfen hat.

Nachtrag bei der Korrektur: Eckardt[1]) hat kürzlich meine Ergebnisse über den zeitlichen Abfall der künstlichen Radioaktivität von Magnesium, der vorher mit α-Strahlen von 8 cm Luftreichweite bombardiert worden war, bestätigt.

[1]) A. Eckardt, Naturwissensch. **23**, 527, 1935.

Zur Systematik der Isotope.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von J. Mattauch.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1935.)

Wenn man in einem Diagramm, das etwa als Abszisse die Kernladung Z und als Ordinate $(m - Z)/Z$ (m = Kernmasse) benutzt, die experimentell bekannten Isotope einzeichnet, so kann man durch einfache Überlegungen über die Gestalt der Kernbindungsenergiefläche eine Reihe bisher nicht entdeckter Isotope voraussagen. Sie sind zum größten Teil mit den von Mattauch angegebenen identisch, nur an einigen Stellen erhält man neue mögliche Isotope; dafür erscheint die Existenz anderer als sehr unwahrscheinlich. Die „Besetzungsgrenzen" Mattauchs müssen allerdings abgeändert und in ihrer Bedeutung eingeschränkt werden.

Vor einiger Zeit hat Mattauch[1]) durch sorgfältige Sichtung des experimentellen Materials der Isotopenforschung für die möglichen stabilen Kerne allgemeine Regeln feststellen können, die ihm auch gestatteten, eine Anzahl weiterer möglicher Isotope vorauszusagen. Seine wichtigsten Ergebnisse seien hier kurz wiederholt:

1. Es gibt keine stabilen isobaren Kerne, die sich nur um eine Ladungseinheit unterscheiden, oder diese sind zumindest mit außerordentlich geringer relativer Häufigkeit vorhanden. Dies steht, wie schon Beck[2]) betonte, durchaus in Einklang mit den allgemeinen Prinzipien der β-Stabilität der Kerne.

2. Bei den Elementen gerader Ordnungszahl sind innerhalb gewisser Besetzungsgrenzen alle nach 1. möglichen Isotopen auch wirklich vorhanden. Diese Grenzen sind: Ist Z ein beliebiges Element gerader Ordnungszahl und m^- die Masse des schwereren Isotops von $Z - 1$ (die ungeraden Elemente haben mit Ausnahme von H alle höchstens zwei Isotope), sowie m^+ die Massenzahl des leichteren Isotops von $Z + 1$, so existieren für $Z \leqq 16$ alle Isotopen zwischen $m^- + 1$ und $m^+ - 1$, für $16 < Z < 32$ zwischen $m^- - 1$ und $m^+ + 1$, für $32 < Z < 62$ zwischen $m^- - 3$ und $m^+ + 3$; für $Z > 64$ gibt es wieder nur noch Kerne, die die zweite Besetzungsgrenze nicht überschreiten und für alle gilt natürlich die Auswahlregel 1., die z. B. im Gebiet der dritten Besetzungsgrenze die Isotope $m^- - 2$ und $m^+ + 2$ verbietet.

---

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **91**, 361, 1934. — [2]) G. Beck, Anhang zu J. Mattauch, ebenda **91**, 370, 1934.

Mattauchs Aussagen sind lediglich dadurch gewonnen, daß man innerhalb gewisser Bereiche die Elemente mit der größten Isotopenzahl aufsucht und dann allen anderen nach dem gleichen Gesetz Isotope zuweist. Hier soll über eine andere Betrachtungsweise berichtet werden, die, ausgehend von den möglichen qualitativen Aussagen über die Bindungsenergie

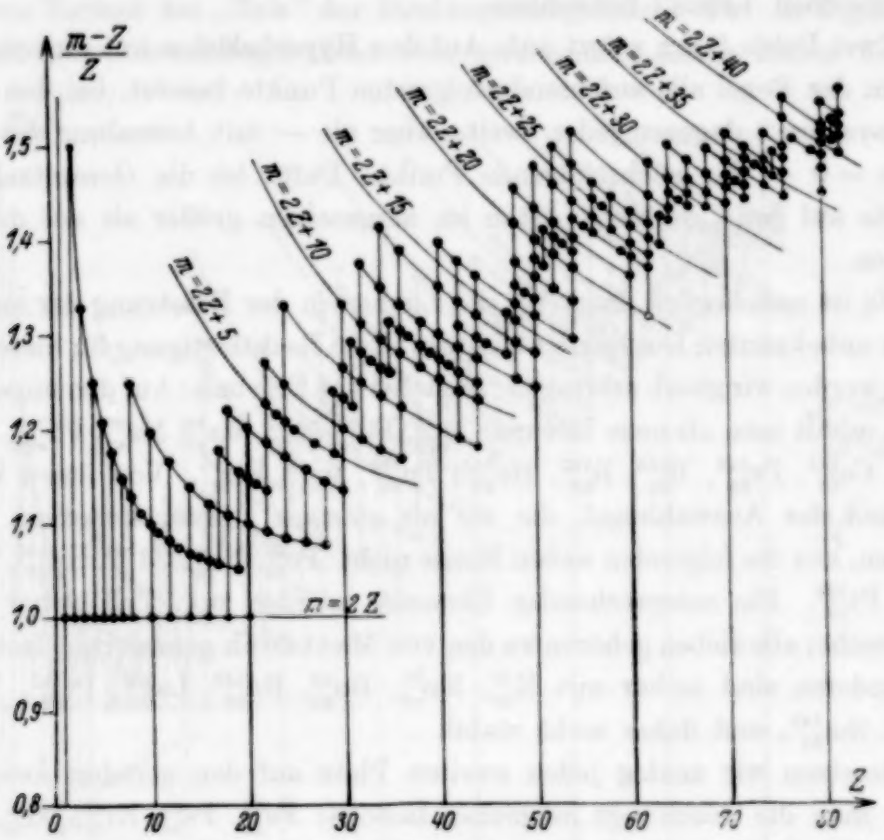


Fig. 1.

der Kerne, zum Teil gleiche Ergebnisse liefert, zum Teil noch weitere Möglichkeiten für stabile Kerne aufweist, aber einige andere „Mattauch-Isotope" fraglich erscheinen läßt.

Von Gamow[1]) wurde die Gestalt der Fläche: Bindungsenergie als Funktion von Kernladung und Kernmasse bereits zur Diskussion der empirischen Stabilitätsgrenzen der Kerne herangezogen. Er trägt als Koordinaten m und $(m-Z)/Z$ auf und verlegt die stabilen Kerne in das „Tal" der Energiefläche. Für unsere Zwecke ist es natürlich vorteilhafter, als Abszisse Z statt m zu benutzen. Jedes Isotop erhält in dem Diagramm von Fig. 1 einen ganz bestimmten Platz; die schwarzen Punkte stellen die

[1]) G. Gamow, ZS. f. Phys. **89**, 592, 1934.

experimentell bekannten Kerne dar und zur besseren Übersicht sind noch die einzelnen Isotope eines Elements durch Striche miteinander verbunden. Ferner sind die Hyperbeln eingezeichnet, auf denen die Isotope liegen, deren Masse sich durch $m = 2Z + a$ ($a = 0, 1, 2, \ldots 44$) mit jeweils konstantem a darstellen läßt; wir wollen sie im folgenden kurz als „Isotope vom gleichen Typus" bezeichnen.

Zwei Dinge fallen sofort auf: Auf den Hyperbelästen mit ungeradem a sind in der Regel alle aufeinanderfolgenden Punkte besetzt, bei den Ästen mit geradem a dagegen jeder zweite, aber nie — mit Ausnahme des Astes mit $a = 0$ — der nächstfolgende Punkt. Dafür ist die Gesamtzahl der Punkte auf den „geraden" Ästen im allgemeinen größer als auf den ungeraden.

Es ist naheliegend, zunächst die Lücken in der Besetzung der Äste mit bisher unbekannten Isotopen zu besetzen. Eine Rechtfertigung für dieses Vorgehen werden wir gleich erbringen; zunächst das Ergebnis: Auf den ungeraden Ästen erhält man als neue Isotope: Ar_{18}^{39}, Fe_{26}^{57}, Ni_{28}^{61}, Ma_{43}^{97}, Ma_{43}^{99}, Pd_{46}^{105}, La_{57}^{138}, Ce_{58}^{139}, Ce_{58}^{141}, Pr_{59}^{143}, Il_{61}^{145}, Il_{61}^{147}, Ho_{67}^{165}, Tu_{69}^{169}, Ir_{77}^{193}, Pt_{78}^{195}. Von ihnen widersprechen der Auswahlregel, die wir als einziges Existenzkriterium übernehmen, nur die folgenden sieben Kerne nicht: Fe_{26}^{57}, Ni_{28}^{61}, Pd_{46}^{105}, Ho_{67}^{165}, Tu_{69}^{169}, Ir_{77}^{193}, Pt_{78}^{195}. Die entsprechenden Elemente wurden zum Teil bisher nicht untersucht; alle sieben gehören zu den von Mattauch geforderten Isotopen. Die anderen sind isobar mit K_{19}^{39}, Mo_{42}^{97}, Ru_{44}^{99}, Ba_{56}^{138}, La_{57}^{139}, Pr_{59}^{141}, Nd_{60}^{143}, Nd_{60}^{145}, Sm_{62}^{147}, und daher nicht stabil.

Besetzen wir analog jeden zweiten Platz auf den geraden Ästen, so erhält man die durchwegs möglichen Isotope: Fe_{26}^{58}, Fe_{26}^{60}, Ni_{28}^{62}, Ni_{28}^{64}, Sr_{38}^{84}, Sr_{38}^{90}, Pd_{46}^{104}, Pd_{46}^{106}, Pd_{46}^{108}, Te_{52}^{120}, Ba_{56}^{132}, Ba_{56}^{134}, Ba_{56}^{140}, Ce_{58}^{136}, Ce_{58}^{138}, Ce_{58}^{144}, Nd_{60}^{140}, Nd_{60}^{148}, Pt_{78}^{192}, Pt_{78}^{194}, Pt_{78}^{196}, Pt_{78}^{198}, also wieder — mit einer Ausnahme (Nd_{60}^{148}) — nur „Mattauch-Isotope". Während aber Mattauch keine weitere Begründung für seine Besetzung geben kann, ergibt sie sich bei unserer Betrachtung zwangsläufig. Denn es ist klar, daß die Energiefläche, wie immer sie im Detail aussehen mag, von dem Tal gewiß nach beiden Seiten in gleichmäßiger Weise ansteigen muß. Auf Einzelheiten kommen wir noch zu sprechen; zunächst brauchen wir nur die Tatsache, daß die Schnitte der Energiefläche mit den Flächen, auf denen die Isotope vom gleichen Typus liegen, einen derartigen im groben symmetrischen und monotonen Charakter haben. Wenn daher ein auf den „Bergen" gelegenes Isotop existiert, so müssen auch alle weiteren in der Richtung zum „Tal" zu möglich sein, sofern sie nicht der Auswahlregel widersprechen. Das sind gerade die eben erwähnten freien Plätze.

Zu weiteren Aussagen kommen wir, wenn wir uns die Lage des „Tals" genauer betrachten. In unserem Diagramm muß es zweifellos stets näher zu den Isotopen mit der größten relativen Häufigkeit verlaufen als zu allen anderen. Die Zickzacklinie in Fig. 2, die die häufigsten Isotope in einem zu Fig. 1 analogen Diagramm miteinander verbindet, stellt also den ungefähren Verlauf des „Tals" der Bindungsenergiefläche dar. In Fig. 2 sind nun alle der Auswahlregel nicht widersprechenden freien Plätze besetzt,

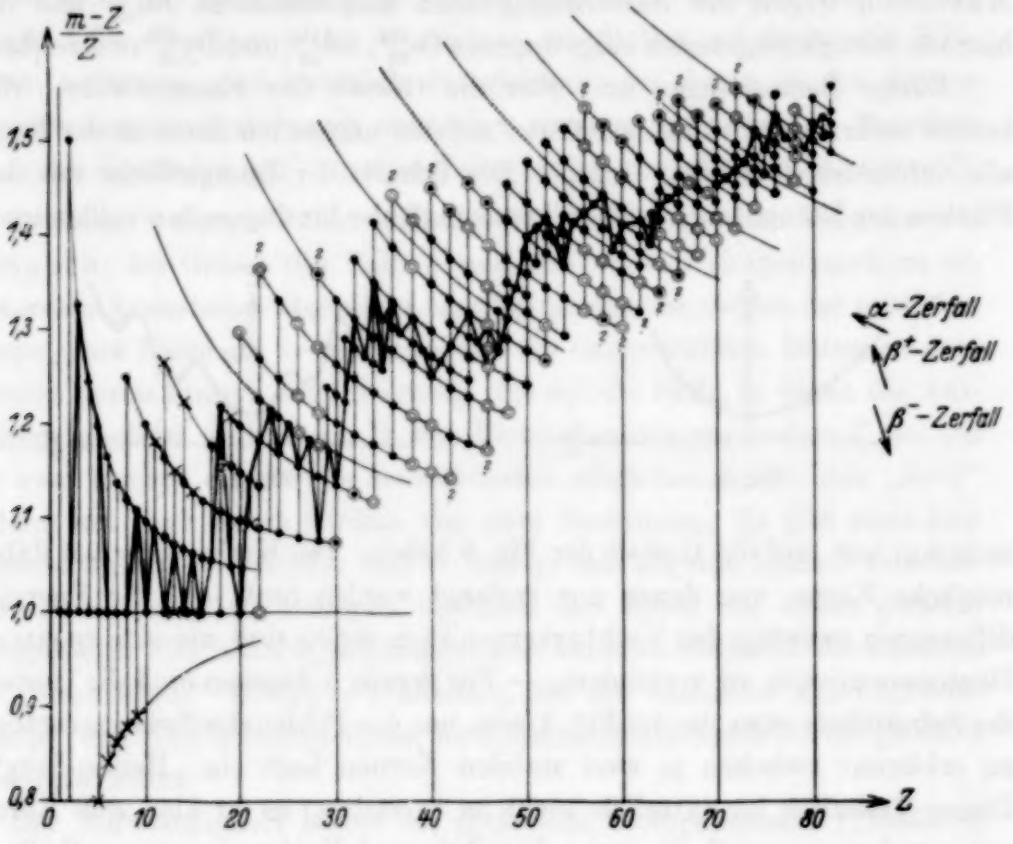


Fig. 2.

sofern sie nicht allzu weit von dem „Tal" entfernt sind und sich in irgendeiner Weise aus der Stetigkeit und Monotonie der Energiefläche plausibel machen lassen. Beispielsweise liegen in der Reihe zwischen den bekannten Isotopen Sn_{50}^{112}, Xe_{54}^{124}, Nd_{60}^{142} usw. die unbekannten Te_{52}^{118}, Ba_{56}^{130}, Ce_{58}^{136}; oder zwischen Mo_{42}^{100} und Cd_{48}^{118} die unbekannten Ru_{44}^{106} und Pd_{46}^{112}, und da das Energietal in diesen Bereichen keine wesentlichen Windungen aufweist, die Existenz dieser Kerne zumindest sehr wahrscheinlich.

Man erhält wieder eine große Anzahl möglicher Kerne; in der Figur sind die von Mattauch vorausgesagten durch ⊛ und weitere durch ⊙ bezeichnet. Allerdings erscheinen eine Anzahl von ihnen als sehr fraglich:

so die Isotope Ti_{22}^{52}, Mo_{42}^{90} und Pd_{46}^{102}, da das Energietal an diesen Stellen deutliche Windungen aufweist, ferner Kr_{36}^{88}, Zr_{40}^{98}, Ba_{56}^{142}, Gd_{64}^{162}, Dy_{66}^{168}, Yb_{70}^{178} und Hf_{72}^{184} wegen ihres zu großen Abstandes von dem Energietal, wenn man die Schnitte mit den Flächen der Isotope vom gleichen Typus betrachtet, und schließlich dürfte wohl zweifellos das bekannte Samariumisotop 144 als das leichteste für die α-Aktivität des Samariums verantwortlich sein, so daß es nicht in unser System der stabilen Kerne gehört. Mit ihm wäre das von Mattauch wegen der Besetzungsgrenzen aufgenommene Nd_{60}^{128} und die hier aus Stetigkeitsgründen eingetragenen Ce_{58}^{134}, Gd_{64}^{150} und Dy_{66}^{168} zu streichen.

Einige Bemerkungen nun über die Gestalt der Energiefläche. Wie bereits mehrmals erwähnt, existieren auf den ungeraden Ästen in der Regel alle aufeinanderfolgenden Isotope. Der Schnitt der Energiefläche mit den Flächen der Isotope vom gleichen Typus muß also für ungerade a vollkommen

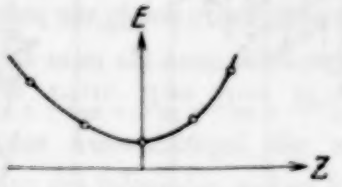


Fig. 3.

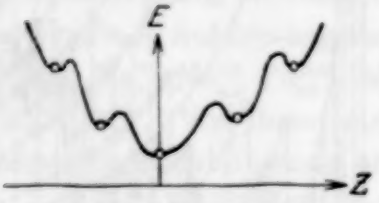


Fig. 4.

monoton sein und die Gestalt der Fig. 3 haben. Die Kreise bedeuten dabei mögliche Kerne, von denen nur verlangt werden muß, daß die Energiedifferenzen zwischen den Nachbarkernen klein genug sind, um eine spontane Deutonenemission zu verhindern. — Für gerade a dagegen muß die Gestalt der Schnittlinie etwa die der Fig. 4 sein, um das Fehlen der Zwischenisotope zu erklären: zwischen je zwei stabilen Kernen liegt ein „Heisen-Berg". Dieses Verhalten ist natürlich leicht zu verstehen; es ist klar, daß Kerne mit geradem m und Z, die nur α-Partikeln und Neutronenpaare enthalten, energetisch begünstigt sind gegenüber den Zwischenelementen, die aus ihnen durch Einbau eines Protons und eines Neutrons entstehen. Im Gebiete der leichten Kerne sind eine ganze Reihe der Heisen-Berge durch bekannte instabile Isotope, die künstlichen Radioelemente, besetzt. Bei den schweren künstlichen β-Strahlern, wie sie durch die Methode Fermis gewonnen wurden, ist im allgemeinen eine Identifizierung noch nicht möglich gewesen, aber sie liegen natürlich ebenso auf den entsprechenden „Bergen". In unserem Diagramm sind die instabilen Kerne durch Kreuze bezeichnet und man kann sofort ablesen, ob es sich um ein β^+- oder β^--aktives Element handelt, oder, wie es bei den schweren Kernen die Regel sein dürfte, um einen Kern, der beide Strahlenarten emittieren kann. In diesem Falle

ließen sich eingehendere Aussagen über die Gestalt der Energiefläche, die „Höhe der Heisen-Berge" usw. aus Messungen der beiden Maximalenergien und des Verhältnisses der β^+- und β^--Aktivität gewinnen.

Über den Verlauf des Energietals ist noch zu bemerken, daß es, entgegen der Ansicht von Racah[1]), ganz gewiß eine Schlangenlinie bildet. Zweifellos sind in den Gebieten zwischen $Z \sim 18$—20, 28—34, 40—42, 48—50 scharfe Windungen vorhanden; nur bei den schweren Kernen kann man sie nicht mit Sicherheit angeben. Irgendeine Periodizität oder Gesetzmäßigkeit ist allerdings nicht zu ersehen, die Stellen, an denen die Windungen auftreten, sind natürlich die gleichen; bei denen in den älteren Isotopenschemata Änderungen angegeben wurden, wie etwa eine Zunahme der „freien Kernladungen" um zwei Einheiten bei Beck[2]) oder Johnston[3]).

In einem weiteren Punkt kommen wir zu dem gleichen Ergebnis wie Mattauch: Im Gebiet des Tals — und das ist, von einigen noch zu erwähnenden Ausnahmen abgesehen, im allgemeinen das Gebiet der mittleren Isotope eines Elements — gelangt man von einem stabilen Isotop zu dem nächsten durch Einbau eines Neutrons (bis auf die Fälle, in denen die Auswahlregel verletzt wäre, die z. B. den Elementen mit ungeradem Z nur ein oder zwei Isotope erlaubt) zu dem nächsten möglichen, gegen den „Berg" zu dann nur noch durch Einbau von zwei Neutronen. Es gibt stets eine ungerade Anzahl — drei oder fünf — Isotope mit um eine Einheit verschiedener Masse und diese Gruppen beginnen und enden mit einem geraden Atomgewicht. Man kann diese Tatsache aber kaum als Stütze für die Existenz der „Bineutronen" Flügges[4]) ansehen, da die Annahme eines „Pauli-Prinzips" und einer Schalenbildung der Kernneutronen natürlich die gleichen Ergebnisse liefert.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine Isotopentabelle (Tabelle 1) angegeben, wie sie aus unseren Überlegungen folgen würde. Die aus den Experimenten bekannten Isotope sind fett gedruckt, die für möglich gehaltenen einfach, die für möglich, aber sehr fraglich gehaltenen eingeklammert.

Diese Zusammenstellung läßt die Besetzungsgrenzen Mattauchs nicht mehr so uneingeschränkt gelten. Während im ersten Teil, $Z < 16$, noch keine Differenzen auftreten, und im zweiten Teil, $16 < Z < 32$, die neuen Isotope Ni^{86}_{28}, Zn^{62}_{30}, Ge^{68}_{32} nur bei Mattauch unausgefüllte Plätze besetzen,

[1]) G. Racah, ZS. f. Phys. **93**, 704, 1935. — [2]) G. Beck, ebenda **47**, 407, 1928; **50**, 548, 1928; **54**, 615, 1930. — [3]) H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2866, 1931; **54**, 824, 1932. — [4]) S. Flügge, ZS. f. Phys. **95**, 312, 1935.

Tabelle 1.

Zahl	Element	Isotope	Zahl	Element	Isotope	Zahl	Element	Isotope
1	H	**1**, **2**, **3**	37	Rb	**85**, **87**[3])	60	Nd	(138), 140, **142**,
2	He	**3**[1]), **4**, **5**	38	Sr	82, 84, **86**, **87**,			**143**, **144**, **145**,
3	Li	**6**, **7**			**88**, 90, 92			**146**, 148, 150
4	Be	**8**, **9**	39	Y	**89**	61	Il	
5	B	**10**, **11**	40	Zr	86, 88, **90**,	62	Sm	(**144**)[4]), 146,
6	C	**12**, **13**			**91**, **92**, **94**,			**147**, **148**, **149**,
7	N	**14**, **15**			**96**, (98)			**150**, **152**,
8	O	**16**, **17**, **18**	41	Nb	**93**			**154**, 156
9	F	**19**	42	Mo	(90), **92**, **94**,	63	Eu	**151**, **153**
10	Ne	**20**, **21**, **22**			**95**, **96**, **97**,	64	Gd	(150), 152, 154,
11	Na	**23**			**98**, **100**, 102			**155**, **156**, **157**,
12	Mg	**24**, **25**, **26**	43	Ma				**158**, **160**, (162)
13	Al	**27**	44	Ru	**96**, **98**, **99**,	65	Tb	**159**
14	Si	**28**, **29**, **30**			**100**, **101**, **102**,	66	Dy	(156), 158, 160,
15	P	**31**			**104**, 106, 108			**161**, **162**, **163**,
16	S	**32**, **33**, **34**	45	Rh	**103**			**164**, 166, (168)
17	Cl	**35**, **37**	46	Pd	(100), 102, 104,	67	Ho	165
18	Ar	**36**, **38**, **40**			105, 106, 108,	68	Er	162, 164, **166**,
19	K	**39**, **41**[2])			110, 112			**167**, **168**,
20	Ca	**40**, **42**, **43**,	47	Ag	**107**, **109**			**170**, 172
		44, 46	48	Cd	106, **108**, **110**,	69	Tu	169
21	Sc	**45**			**111**, **112**, **113**,	70	Yb	168, 170, **171**,
22	Ti	44, **46**, **47**, **48**,			**114**, **116**, **118**			**172**, **173**, **174**,
		49, **50**, (52)	49	In	**115**			**176**, (178)
23	V	**51**	50	Sn	**112**, **114**, **116**,	71	Cp	**175**
24	Cr	**50**, **52**, **53**,			**117**, **118**, **119**,	72	Hf	174, **176**, **177**,
		54, **56**			**120**, **122**, **124**			**178**, **179**, **180**,
25	Mn	**55**	51	Sb	**121**, **123**			182, (184)
26	Fe	**54**, **56**, 57,	52	Te	118, 120, **122**,	73	Ta	**181**
		58, 60			**124**, **125**, **126**,	74	W	180, **182**,
27	Co	**59**			**128**, **130**			**183**, **184**,
28	Ni	**58**, **60**, 61,	53	J	**127**			**186**, 188
		62, 64, (66)	54	Xe	**124**, **126**, **128**,	75	Re	**185**, **187**
29	Cu	**63**, **65**			**129**, **130**, **131**,	76	Os	**186**, **188**, **189**,
30	Zn	62, **64**, **66**,			**132**, **134**, **136**			**190**, 191,
		67, **68**, **70**	55	Cs	**133**			**192**, **194**
31	Ga	**69**, **71**	56	Ba	130, 132, 134,	77	Ir	193
32	Ge	68, **70**, **72**,			**135**, **136**,	78	Pt	192, 194, 195,
		73, **74**, **76**			**137**, **138**,			196, 198
33	As	**75**			140, (142)	79	Au	**197**
34	Se	72, **74**, **76**, **77**,	57	La	**139**	80	Hg	**196**, **198**, **199**,
		78, **80**, **82**	58	Ce	(134), 136,			**200**, **202**, **204**
35	Br	**79**, **81**			138, **140**, **142**,	81	Tl	**203**, **205**
36	Kr	**78**, **80**, **82**, **83**,			144, 146	82	Pb	**204**, **206**, **207**,
		84, **86**, (88)	59	Pr	**141**			**208**, **210**

[1]) Muß nicht stabil sein. — [2]) Möglicherweise das β-aktive Isotop. — [3]) Wahrscheinlich das β-aktive Isotop. — [4]) Wahrscheinlich α-aktiv.

scheint die dritte Besetzungsgrenze nur bis $Z = 40$ zu reichen; von dort bis etwa $Z = 56$ käme als Grenze $m^- - 5$ bis $m^+ + 5$ in Frage — zumindest durch die sehr wahrscheinlichen Isotope Pd_{46}^{112} aus der parallel zum Tal verlaufenden Reihe $Mo_{42}^{100} - Cd_{48}^{118}$ bzw. Te_{52}^{118} aus der Reihe $Sn_{50}^{112} - Xe_{54}^{124}$ stark gestützt —, während für $Z > 56$ scheinbar die unsymmetrische Begrenzung $m^- - 3$ bis $m^+ + 5$ gilt. Wesentlich ist aber, daß nicht in allen Fällen alle Plätze besetzt sein müssen; Abweichungen davon werden überall vorkommen, wo die Energierinne Windungen aufweist und wo die Isotope mit der größten relativen Wahrscheinlichkeit nicht ein mittleres Atomgewicht haben (z. B. Ne_{10}^{20}, S_{16}^{32}, Ar_{18}^{40}, Ca_{20}^{40}, Zn_{30}^{64}), denn an allen diesen Stellen sind die symmetrisch gelegenen Isotope Mattauchs soweit von dem Tal der Energiefläche entfernt, daß sie nur eine verschwindend relative Häufigkeit besitzen könnten. Die Besetzungsgrenzen sind demnach zwar ein gutes Hilfsmittel zur Aufstellung eines Schemas der möglichen Isotope, doch muß dieses eingeschränkt werden durch die Betrachtung der Lage der „Mattauch-Isotope" in bezug auf das Tal der Fläche der Kernbildungsenergie.

Prag, Physikalisches Institut der deutschen Universität, Juli 1935.

Diracsche Spintheorie und nichtlineare Feldgleichungen.

Von **W. Wessel** in Jena.

(Eingegangen am 21. Juli 1935.)

Verlangt man, daß nicht nur die Diracsche Gleichung des Elektrons der klassischen Gleichung für die Konstanz der Vierergeschwindigkeit: $u_k u_k = -c^2$ entspricht, sondern auch eine aus der Diracschen abzuleitende Gleichung zweiter Ordnung der aus der klassischen Gleichung folgenden Beziehung $u_k \dot{u}_k = 0$ (Senkrechtstehen von Vierergeschwindigkeit und Viererbeschleunigung), so wird man zu einer Erweiterung der Diracschen Gleichung geführt, bei der die eingehenden elektrischen und magnetischen Felder nichtlinearen Feldgleichungen genügen. Diese Gleichungen gehen bei Nullsetzen der Planckschen Konstanten und Aufgabe einer bestimmten Verallgemeinerung in der Verknüpfung der Feldstärken mit den Potentialen in die der Bornschen Elektrodynamik über.

§ 1. Aufstellung eines Postulates. Vor einiger Zeit habe ich auf ein klassisches Analogon des Elektronenspins aufmerksam gemacht, auf das man geführt wird, wenn man in die Bewegungsgleichungen eines Elektrons unter dem Einflusse äußerer Felder auch die Reaktionskraft der Strahlung aufnimmt[1]). Da die Reaktionskraft von der Beschleunigung abhängt, hat man es dann nicht nur mit Koordinaten ($\mathfrak{r}$) und Geschwindigkeiten ($\mathfrak{v}$), sondern mit *drei* Reihen von Veränderlichen ($\mathfrak{r}, \mathfrak{v}, \mathfrak{b}$) zu tun. Insbesondere gibt es dann außer dem Drehimpulse $m\,[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$ noch einen axialen Vektor zweiter Art $m/ec\,[\mathfrak{b}\mathfrak{v}]$, der insofern in einer Analogie zu gewissen Spinvariablen steht, als sich zu dem vierdimensional ergänzten Tensor $s_{ik} = m/ec\,(\dot{u}_i u_k - \dot{u}_k u_i)$ eine entsprechende Größe in der Diracschen Theorie bilden läßt, die auch einer entsprechenden Bewegungsgleichung genügt. Es sei dazu nachgetragen[2]), daß die quantentheoretischen s_{ik} eine noch einfachere Bedeutung haben, als am angeführten Orte aufgewiesen wurde: sie sind nämlich gerade die zeitlichen Ableitungen der Diracschen Operatoren σ und α, d. h. es ist (bis auf einen konstanten Faktor, der sich wegen der Homogeneität der Bewegungsgleichung nicht festlegen läßt, in der früheren Bezeichnungsweise $\lambda/2\,e\,\hbar c^2$)

$$\left.\begin{aligned}(s_{23}, s_{31}, s_{12}) &= \left(\frac{\mathrm{d}\sigma_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}\sigma_2}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}\sigma_3}{\mathrm{d}t}\right),\\ (s_{14}, s_{24}, s_{34}) &= \left(\frac{\mathrm{d}\alpha_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}\alpha_2}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}\alpha_3}{\mathrm{d}t}\right).\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

[1]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **92**, 407, 1934. — [2]) Ich verdanke diese Bemerkung einer freundlichen brieflichen Mitteilung Schrödingers.

Die Differentiation erfolgt nach der gewöhnlichen Zeit; die Ableitungen haben dann gerade Tensorcharakter.

Bei der Aufstellung der quantentheoretischen s_{ik} wurde der Vierervektor u_i einer Arbeit von Fock entnommen in der (klassischen) Form

$$u_k = \frac{1}{m}\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) \tag{2}$$

(p_k Impulse, A_k Viererpotential, m Elektronenmasse). Der wesentliche Schritt war dann die Bildung von $\dot{u}_i$ (Differentiation nach der Eigenzeit). Hierzu ging man aus von der Minkowskischen Beziehung, derzufolge Vierergeschwindigkeit und Viererbeschleunigung aufeinander senkrecht stehen[1]). Die Diracsche Gleichung mit verschwindender rechter Seite wurde auf die Form eines Produktes gebracht, dessen einer Faktor die Vierergeschwindigkeit war; der andere wurde dann als Viererbeschleunigung angesprochen.

Alle diese Rechnungen bezogen sich zunächst nur auf den Fall verschwindender äußerer Felder ($A_k = 0$), und es war nun zu versuchen, solche Felder einzuführen. Als heuristisches Prinzip diente dabei wieder die Minkowskische Beziehung, die ja in der klassischen Theorie als rein geometrische Aussage ganz allgemein gilt, auch noch beim Vorhandensein von Strahlungskräften. Die Diracsche Gleichung läßt bei nicht verschwindenden A_i die Umschreibung in ein Produkt der eben gekennzeichneten Form zwar beinahe, aber nicht ganz zu, nämlich nur bis auf Glieder von der Größenordnung der Spinstörung. Ich habe nun, da mir eine Unvollständigkeit der Diracschen Gleichung bzw. die Möglichkeit, die Elektrodynamik fester damit zu verschmelzen, schon länger wahrscheinlich ist, einmal folgendes *Postulat* versucht: *die Diracsche Gleichung soll durch Zusatzglieder so ergänzt werden, daß sie, gleich Null gesetzt, auch beim Vorhandensein äußerer Kräfte ein Produkt darstellt, dessen einer Faktor die Vierergeschwindigkeit gemäß* (2) *ist.*

Genauer gesagt, handelt es sich bei dem Produkt, wie schon im kräftefreien Falle, nicht um die Diracsche Gleichung selber, sondern um eine der daraus ableitbaren Gleichungen zweiter Ordnung. Man kann die Sache vielleicht noch besser folgendermaßen formulieren. Die Diracsche Gleichung ist das quantentheoretische Analogon (eine Linearisierung) der klassischen Beziehung $u_i u_i = -c^2$, auch der Gleichung für das Linienelement[2]) oder

[1]) H. Minkowski, Raum und Zeit. Vortrag Köln 1908; abgedruckt in Lorentz-Einstein-Minkowski, Das Relativitätsprinzip. Leipzig 1922. — [2]) Vgl. E. Schrödinger, Berl. Akad. Ber. (phys.-math. Kl.) 1932, Nr. XI und die dort angegebene Literatur.

das Differential der Eigenzeit $dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 + dx_4^2 = ds^2 = -c^2 d\tau^2$. Aus dieser folgt aber die Minkowskische Gleichung durch Differentiation. Wir können also auch *so* sagen: *ebenso, wie die Gleichung* $u_i u_i = -c^2$ *ein partikuläres Integral der Minkowskischen Gleichung* $u_i \dot{u}_i = 0$ *ist, soll die Diracsche Gleichung ein Zwischenintegral einer Gleichung zweiter Ordnung sein, die* u_i *als Faktor enthält.* Die erforderliche Symmetrisierung des nichtkommutativen Produktes wird sich nachher ganz von selber darbieten.

Wie schon unter dem Titel angedeutet, findet man bei Durchführung dieses Gedankenganges eine enge Beziehung zwischen der Diracschen Theorie und der von Born und Infeld[1]) in den letzten Jahren entwickelten Elektrodynamik in ihrem klassischen Teil. Eine solche Verbindung ist schon von verschiedenen Seiten angebahnt worden, einerseits von Born und Infeld selbst[2]) durch die Quantelung ihrer Gleichungen, andererseits durch Euler und Kockel[3]) von der „Löchertheorie" aus. Ein so einfacher Zusammenhang wie der vorliegende scheint aber bisher nicht bekannt zu sein. Die weitere Untersuchung hätte sich nun einerseits der Integration der Feldgleichungen und der mit den gefundenen Feldgrößen ausgefüllten Dirac-Gleichung zuzuwenden, andererseits der Frage, ob der als Faktor der Vierergeschwindigkeit auftretende Vektor sich wirklich wie eine Beschleunigung verhält und die weitere Durchführung und physikalische Deutung der Analogie zum Elektronenspin erlaubt. Da die vorliegenden Rechnungen in sich abgeschlossen sind und auch unabhängig von diesen Erwartungen Interesse finden dürften, schien es mir aber angebracht, sie für sich mitzuteilen. Diese Arbeit enthält also lediglich die Formulierung eines bestimmten mathematischen Zusammenhanges zwischen der Bornschen Elektrodynamik und der Diracschen Theorie des Elektronenspins. Das „Analogie"-prinzip wird durch das Folgende weder vorausgesetzt noch bewiesen, sondern diente nur zur Aufstellung des oben formulierten Postulates; auch die Vereinbarkeit der kleinen Ergänzungsglieder zu Diracs Gleichung mit der Erfahrung kann erst nach genauerer Integration der Feldgleichungen beurteilt werden.

§ 2. Ergänzung der Diracschen Gleichung. Diese Gleichung[4]) lautet bekanntlich in ihrer gegenwärtig angenommenen Form

$$(\alpha_i u_i + \varrho_3 c)\, \psi = 0, \tag{3}$$

[1]) M. Born u. L. Infeld, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 425, 1934. — [2]) M. Born u. L. Infeld, ebenda **150**, 141, 1935. — [3]) H. Euler u. B. Kockel, Naturwissensch. **23**, 246, 1935. — [4]) Der Leser sei für verschiedene Einzelheiten des Folgenden auf die Darstellung der Diracschen Theorie von W. Pauli, Handb. d. Physik XXIV/1, 2. Aufl., Berlin 1933 hingewiesen.

wobei die α_i, ϱ_3 ($i = 1, 2, 3, 4$; summieren!) die bekannten Operatoren und die u_i die Vierergeschwindigkeit gemäß (2) darstellen. Der Operator vor ψ ist eine Invariante gegenüber Lorentz-Transformationen in dem Sinne, daß die Gleichung, mit ψ^* von links multipliziert, in sich übergeht, wenn man die u_i durch ihre Werte in einem bewegten Koordinatensystem ersetzt und die ψ gemäß

$$\left.\begin{aligned} \psi' &= e^{\alpha_1 \frac{\vartheta}{2}} \psi, \\ \psi^{*\prime} &= \psi^* e^{\alpha_1 \frac{\vartheta}{2}} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

transformiert[1]); dabei ist Relativbewegung mit der Geschwindigkeit v in der x-Richtung angenommen und Tang $\vartheta = v/c$ gesetzt.

Man kann (3) von links mit weiteren Operatoren multiplizieren und erhält dabei neue Gleichungen, denen die ψ-Funktionen genügt, insbesondere im obigen Sinne invariante, wenn man mit einem in diesem Sinne invarianten Operator multipliziert *und dabei einen Faktor* ϱ_3 (oder ϱ_2, was auf das gleiche hinauskommt) *einschaltet*. Der Beweis beruht einfach darauf, daß ϱ_2 und ϱ_3 mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ antikommutieren, so daß z. B.

$$\varrho_3 = \varrho_3 e^{-\alpha_1 \frac{\vartheta}{2}} \cdot e^{+\alpha_1 \frac{\vartheta}{2}} = e^{\alpha_1 \frac{\vartheta}{2}} \varrho_3 e^{\alpha_1 \frac{\vartheta}{2}}$$

gilt, womit man auf den Fall *eines* Operators zurückkommt.

Wir können insbesondere die Operation (3) noch einmal ausführen und erhalten, ähnlich, wie in einer sehr bekannten Betrachtung Diracs, in der seine Gleichung mit der Gordon-Schrödingerschen verglichen wird,

$$\begin{aligned} &(\alpha_i u_i + \varrho_3 c)\, \varrho_3\, (\alpha_k u_k + \varrho_3 c)\, \psi \\ &= (\alpha_i \varrho_3 \alpha_k u_i u_k + 2\, \alpha_i u_i c + \varrho_3 c^2)\, \psi = 0, \end{aligned}$$

oder, indem wir berücksichtigen, daß ψ der Gleichung (3) genügt:

$$(\alpha_i \varrho_3 \alpha_k u_i u_k + \alpha_k u_k c)\, \psi = 0. \tag{5}$$

Man könnte hier u_k ausklammern und hätte damit bereits ein Produkt der beabsichtigten Form. Es hätte aber keinen bestimmten Sinn, dies mit $u_k \dot{u}_k$ zu vergleichen, weil die Komponenten der Vierergeschwindigkeit nicht kommutativ sind. Dieser Umstand führt ja in der erwähnten Betrachtung Diracs gerade zum Auftreten des Spins. *Bis auf Glieder von der Größenordnung des Spins ist also unser Postulat von selber erfüllt.*

---

[1]) P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930. § 75.

Wir versuchen nun, die Gleichung (3) durch kleine Zusatzglieder von der Größenordnung des Spins entsprechend abzuändern. Daß solche Glieder möglich sind und weder den Spin aufzuheben noch die Feinstruktur unzulässig zu stören brauchen, habe ich früher im Zusammenhange mit einer Idee Schrödingers gezeigt[1]). Wir schreiben also einmal statt (3):

$$\{\alpha_i u_i + (\varrho_3 - \mu)\, c\}\ \psi = 0. \tag{6}$$

Über μ setzen wir folgendes voraus:

1. es soll die Hermitezität und Lorentzinvarianz der Gleichung nicht stören, d. h. μ soll reelle Eigenwerte haben und $\psi^* \mu \psi$ eine Invariante sein;

2. es soll als Spinvariable nur die schon bekannten enthalten, wobei wir natürlich nicht nur die α und ϱ_3, sondern die ganze Gruppe zulassen;

3. es soll die Impulse nicht enthalten.

Die ersten beiden Forderungen liegen auf der Hand; die letzte dient vor allem zur Vereinfachung der sonst sehr unübersichtlichen Rechnung. Sie hat zur Folge, daß der Erhaltungssatz für den Viererstrom in seiner gewöhnlichen Form bestehen bleibt.

§ 3. Die Gleichung für das Zusatzglied. Wir vollziehen auch die Operation (6) zweimal:

$$\{\alpha_i u_i + (\varrho_3 - \mu)\, c\}\ \varrho_3\ \{a_k u_k + (\varrho_3 - \mu)\, c\}\ \psi = 0$$

und multiplizieren aus, wie oben:

$$\{\alpha_i \varrho_3 \alpha_k u_i u_k + u_i \alpha_i \varrho_3 (\varrho_3 - \mu) c + (\varrho_3 - \mu)\, c\, \varrho_3 \alpha_i u_i + (\varrho_3 - \mu)\, \varrho_3\, (\varrho_3 - \mu)\, c^2\}\ \psi = 0.$$

Da ψ nach Voraussetzung der Gleichung (6) genügt, heben sich der erste Faktor des zweiten (oder dritten) und des letzten Gliedes (beachte $\varrho_3^2 = 1$), und es bleibt nur

$$\{(\alpha_i \varrho_3 \alpha_k u_i u_k + \alpha_k u_k c) - (u_i \alpha_i \varrho_3 \mu + \mu \varrho_3 \alpha_i u_i) c - (\varrho_3 - \mu)\, \varrho_3 \mu c^2\}\ \psi = 0. \tag{7}$$

Die erste Klammer — den schon bekannten Ausdruck (5) — formen wir noch folgendermaßen um: es gilt

$$\alpha_i \varrho_3 \alpha_k = i m_{ik} - \varrho_3 \delta_{ik}, \tag{8}$$

wobei

$$m_{ik} = - m_{ki} \tag{9}$$

[1]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **82**, 415, 1933.

bis auf einen Faktor den Gordonschen Operator des elektromagnetischen Moments des Diracschen Elektrons bildet (siehe weiter unten). Ferner gilt nach (2)

$$u_i u_k - u_k u_i = \frac{e\hbar}{i m^2 c}\left(\frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k}\right). \tag{10}$$

Die erste Klammer in (7) kann demzufolge auch geschrieben werden

$$\alpha_i \varrho_3 \alpha_k u_i u_k + \alpha_k u_k c = \frac{e\hbar}{2m^2 c} m_{ik}\left(\frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k}\right) + (\alpha_k c - \varrho_3 u_k) u_k. \tag{11}$$

Der zweite Term in (11) hat bereits die gewünschte Gestalt (u_k ist mit der Klammer vertauschbar). Wir finden darin für den Fall verschwindender A_k, μ den Ausdruck (23) der vorangehenden Arbeit wieder. Es handelt sich jetzt nur noch darum, die *zweite* Klammer in (7) auf eine solche Form zu bringen, daß man den Faktor u_i ohne wesentliche Willkür davon ablösen kann. Dazu beachten wir, daß die Koeffizienten von u_i gerade *adjungiert* sind. Setzen wir

$$\alpha_i \varrho_3 \mu = \nu_i, \tag{12}$$

so ist nach einer bekannten Regel[1]) wegen der Hermitezität aller Faktoren

$$\mu \varrho_3 \alpha_i = \nu_i^\dagger. \tag{14}$$

Die zweite Klammer in (7) ist also einfach $u_i \nu_i + \nu_i^\dagger u_i$, und wenn wir ν in den hermiteschen Realteil und Imaginärteil zerlegen:

$$\left.\begin{matrix}\nu_i \\ \nu_i^\dagger\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}(\nu_i + \nu_i^\dagger) \pm \frac{1}{2i}(\nu_i - \nu_i^\dagger), \tag{15}$$

finden wir mit Beachtung der vorausgesetzten Unabhängigkeit der ν_i bzw. μ von den Impulsen

$$u_i \nu_i + \nu_i^\dagger u_i = \left(u_i \frac{\nu_i + \nu_i^\dagger}{2} + \frac{\nu_i + \nu_i^\dagger}{2} u_i\right) + \frac{\hbar}{m}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\nu_i - \nu_i^\dagger}{2i}. \tag{16}$$

Mit (11) und (16) wird nun (7)

$$\left\{u_i\left(\frac{1}{2}(\alpha_i c - \varrho_3 u_i) - \frac{\nu_i + \nu_i^\dagger}{2} c\right) + \left(\frac{1}{2}(\alpha_i c - \varrho_3 u_i) - \frac{\nu_i + \nu_i^\dagger}{2} c\right) u_i\right.$$
$$\left. + \frac{e\hbar}{2m^2 c} m_{ik}\left(\frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k}\right) - \frac{\hbar c}{m}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\nu_i - \nu_i^\dagger}{2i} - (\varrho_3 - \mu)\varrho_3 \mu c^2\right\} \psi = 0. \tag{17}$$

---

[1]) $(ABC)^\dagger_{ik} = \left(\sum_{mn} A_{im} B_{mn} C_{nk}\right)^\dagger = \sum_{mn} A^*_{km} B^*_{mn} C^*_{ni} = \sum_{mn} A_{mk} B_{nm} C_{in}$
$= (CBA)_{ik}$. (13)

Die Koeffizienten von u_i sind jetzt hermitesch reell. *Wir wollen nun unser Postulat dahin präzisieren, daß wir unter dem Produkt von u_i und einer nicht damit vertauschbaren Variablen das symmetrische Produkt mit dem hermiteschen Realteil der Variablen verstehen.*

Dann können wir den Vergleich von (17) mit der Minkowskischen Gleichung

$$u_i \dot{u}_i = 0 \tag{18}$$

ziehen und finden

$$\dot{u}_i \sim (\alpha_i c - \varrho_3 u_i) - (v_i + v_i^\dagger)\, c \tag{19}$$

und

$$\mu \varrho_3 \mu - \mu - \frac{\hbar}{m c} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{v_i - v_i^\dagger}{2 i} + \frac{e \hbar}{2 m^2 c^3} m_{ik} \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \right) = 0. \tag{20}$$

Gleichung (20) dient zur Bestimmung von μ. Es handelt sich, wie man sieht, um eine *Differential*gleichung mit *quadratischen Gliedern*. Aus (19) folgt dann $\dot{u}_i$ bis auf einen Faktor. Wir wollen uns, wie gesagt, in dieser Arbeit nur mit (20) beschäftigen.

Die eben getroffene Festsetzung über die Aufspaltung des Produktes bewirkt die Hermitezität von $\dot{u}_i$ und wäre die nächstliegende, auch wenn sie einem nicht durch die Rechnung aufgedrängt würde. Eine gewisse Willkür, die bisher nicht hervorgehoben wurde, liegt in dem Gebrauch von (2) als Vierergeschwindigkeit. In der gewöhnlichen Theorie wird u_i deswegen so eingeführt, weil dann $\dot{u}_i$ aus einem Potential ableitbar ist[1]). Das gilt aber nicht mehr bei Berücksichtigung der Strahlungskraft. Ebenso ist der *quantentheoretische* Gebrauch von (2) nach Fock an die ursprüngliche Form (3) der Diracschen Gleichung gebunden. Wenn wir also (2) in Verbindung mit (6) gebrauchen, so ist das als eine *Definition* von u_i aufzufassen.

§ 4. Ansatz für μ. Die 16gliedrige Gruppe der Diracschen Operatoren zerfällt bekanntlich[2]) in zwei Invarianten, zwei Vierervektoren und einen antisymmetrischen Tensor, und zwar haben wir, wenn wir an der ursprünglichen Schreibweise Diracs, bei der das Einheitselement nicht mit der Masse, sondern mit der vierten Geschwindigkeitskomponente verknüpft ist, wie üblich festhalten:

1. Den Vierervektor α_1, α_2, α_3, $\alpha_4 = i$ (d. h. $\psi^* \alpha_1 \psi$, $\psi^* \alpha_2 \psi$, $\psi^* \alpha_3 \psi$, $i \psi^* \psi$ bilden einen Vierervektor; entsprechend im folgenden). Er ist der Operator der *Stromdichte*.

---

[1]) Vgl. etwa H. Thirring, Handb. d. Phys. XII, Kap. 3, Ziff. 42, Berlin 1927. — [2]) J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **48**, 868, 1928.

2. Die Invarianten ϱ_2 und ϱ_3. Die zweite ist in Diracs Gleichung mit der *Masse* verknüpft; die andere kommt nicht darin vor. Aus den drei α und einem der ϱ kann man alle übrigen Operatoren durch Multiplikation bilden. So entsteht z. B.

$$\varrho_2 = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\varrho_3,$$

ferner

3. der schon erwähnte antisymmetrische Tensor $m_{ik} = -i\alpha_i\varrho_3\alpha_k$ $(i \neq k)$ des *elektromagnetischen Moments* und

4. der Vierervektor $\sigma_1 = -i\alpha_2\alpha_3$, $\sigma_2 = -i\alpha_3\alpha_1$, $\sigma_3 = -i\alpha_1\alpha_2$, $\sigma_4 = \alpha_1\alpha_2\alpha_3 = i\varrho_1$ (in Diracs Bezeichnung). Die drei ersten Komponenten bilden den *mechanischen Spin*.

Hiernach lautet der allgemeinste lorentzinvariante Ansatz für μ, den man mit den Diracschen Matrizen bilden kann

$$\mu = p\varrho_2 + q\varrho_3 + \sigma_j v_j + \tfrac{1}{2} m_{\mu\nu} w_{\mu\nu}, \tag{21}$$

wo p und q Skalare, v_j ein Vierervektor und $w_{\mu\nu}$ ein Tensor sind [es genügt wegen (9) ein *antisymmetrischer* Tensor], sämtlich Funktionen von x, y, z, t, jedoch nach Voraussetzung nicht von den p_k. Der Faktor $\frac{1}{2}$ im letzten Gliede ist zur Bequemlichkeit hinzugefügt. Ein Glied mit α_j brauchen wir nicht anzusetzen, denn seine Koeffizienten würden sich in Gleichung (6) nur zu den Potentialen A_k addieren, die ohnedies zu den Unbekannten des Problems gehören.

Die α_1, α_2, α_3 und z. B. ϱ_3 können als hermitesch angenommen werden. Sie sind alle untereinander antikommutativ. Die $\alpha_1\alpha_2$ sind also schiefhermitesch — vgl. Regel (13) —, die ϱ_2, σ_1, σ_2, σ_3 und die m_{12}, m_{23}, m_{31} wieder hermitesch. Alle übrigen, also α_4, σ_4, m_{14}, m_{24}, m_{34} sind schiefhermitesch. Da in der Metrik, die wir zugrunde legen, die A_4, v_4, w_{14}, w_{24}, w_{34} rein imaginär sind, wird (21), wie verlangt wurde, hermitesch.

§ 5. Die Feldgleichungen für p, q, v_j, A_j und $w_{\mu\nu}$. Wir haben jetzt den Ansatz (21) in die Gleichung (20) für μ einzuführen, die v_i nach (12) zu bilden und das quadratische Glied auszumultiplizieren. Bei der Multiplikation entstehen aus den Diracschen Operatoren dank ihrer Gruppeneigenschaft immer wieder nur die in § 4 aufgezählten Tensoren. Wenn man also am Schluß die Koeffizienten aller 16 linear unabhängigen Matrizen gleich Null setzt, so bekommt man gerade 16 Gleichungen für die 16 Unbekannten p, q, A_j, v_j und $w_{\mu\nu}$. Das Schema (22) enthält die erforderlichen Rechenregeln. Die Fächer enthalten die Produkte der links stehenden Größe als Links- und der oben stehenden als Rechtsfaktor, *unter Einschaltung*

Rechenregeln.

(22)

	$\frac{1}{2} m_{\mu\nu} w_{\mu\nu}$	σ_j	α_j	ϱ_3	ϱ_2
ϱ_2	$-\frac{i}{2} m^*_{\mu\nu} w_{\mu\nu}$	$i\alpha_j$	$i\sigma_j$	ϱ_2	$-\varrho_3$
ϱ_3	$\frac{1}{2} m_{\mu\nu} w_{\mu\nu}$	σ_j	α_j	ϱ_3	ϱ_2
α_i	$-i(\alpha_k w_{ki} + \sigma_k w^*_{ki})$	$i(m^*_{ij} - \varrho_2 \delta_{ij})$	$i m_{ij} - \varrho_3 \delta_{ij}$	α_i	$-i\sigma_i$
σ_i	$-i(\sigma_k w_{ki} + \alpha_k w^*_{ki})$	$-i m_{ij} + \varrho_3 \delta_{ij}$	$-i(m^*_{ij} - \varrho_2 \delta_{ij})$	σ_i	$-i\alpha_i$
$\frac{1}{2} m_{\mu\nu} w_{\mu\nu}$	$\frac{1}{2} w_{\mu\nu}(\varrho_3 w_{\mu\nu} + i\varrho_3 w^*_{\mu\nu})$	$-i(\sigma_k w_{jk} + \alpha_k w^*_{kj})$	$-i(\alpha_k w_{jk} + \sigma_k w^*_{kj})$	$\frac{1}{2} m_{\mu\nu} w_{\mu\nu}$	$-\frac{i}{2} m^*_{\mu\nu} w_{\mu\nu}$

eines Faktors ϱ_3. Es ist also z. B. $\alpha_i \varrho_3 \sigma_j = i(m^*_{ij} - \varrho_2 \delta_{ij})$. Ein Stern deutet den dualen Tensor an, also $m^*_{12} = m_{34}$, $m^*_{13} = -m_{24}$ usw. Das rechts unten stehende Produkt erhält man aus den übrigen *so*:

$$\frac{1}{2} m_{\mu\nu} w_{\mu\nu} \cdot \varrho_3 \cdot \frac{1}{2} m_{\varrho\sigma} w_{\varrho\sigma}$$

$$= -\frac{i}{2} w_{\mu\nu} \alpha_\mu \varrho_3 \alpha_\nu \cdot \varrho_3 \cdot \frac{1}{2} m_{\varrho\sigma} w_{\varrho\sigma},$$

$$= -\frac{1}{2} w_{\mu\nu} \alpha_\mu \varrho_3 (\alpha_k w_{k\nu} + \sigma_k w^*_{k\nu}),$$

$$= -\frac{1}{2} w_{\mu\nu} \{(i m_{\mu k} - \varrho_3 \delta_{\mu k}) w_{k\nu}$$

$$+ i(m^*_{\mu k} - \varrho_2 \delta_{\mu k}) w^*_{k\nu}\}.$$

Hier verschwinden die Glieder mit $m_{\mu k}$, denn im ersten ist $m_{\mu k} w_{\mu\nu} w_{k\nu} \equiv m_{k\mu} w_{k\nu} w_{\mu\nu} = -m_{\mu k} w_{k\nu} w_{\mu\nu} = -m_{\mu k} w_{\mu\nu} w_{k\nu} = 0$, und im zweiten ist $w_{\mu\nu} w^*_{k\nu} = 0$ außer für $\mu = k$, wo dann $m^*_{\mu k}$ verschwindet. — Die Berechnung der übrigen Produkte darf dem Leser überlassen bleiben.

Mit den Formeln (22) berechnet man leicht aus (12), (14) und (21):

$$\frac{v_i - v_i^\dagger}{2i} = -\sigma_i p - \varrho_3 v_i - \alpha_k w_{ki} \quad (23)$$

und (beachte $m^*_{\mu\nu} w_{\mu\nu} = m_{\mu\nu} w^*_{\mu\nu}$)

$$\mu \varrho_3 \mu = (-p^2 + q^2 + v_j v_j + \frac{1}{2} w_{\mu\nu} w_{\mu\nu}) \varrho_3 + (2pq + \frac{i}{2} w_{\mu\nu} w^*_{\mu\nu}) \varrho_2 - 2i v_j w^*_{kj} \alpha_k + 2q v_j \sigma_j + (q w_{\mu\nu} - i p w^*_{\mu\nu}) m_{\mu\nu}. \quad (24)$$

Wir führen nun (21), (23) und (24) in die Gleichung (20) für μ ein und setzen

die Koeffizienten von ϱ_2, ϱ_3, α_k, σ_k und $m_{\mu\nu}$ gleich Null. Die entstehenden Gleichungen lauten folgendermaßen:

$$p\left(q-\frac{1}{2}\right)+\frac{i}{4}w^*_{\mu\nu}w_{\mu\nu}=-\frac{\hbar}{2mc}\frac{\partial v_j}{\partial x_j}, \tag{25. 1}$$

$$\left(q-\frac{1}{2}\right)^2-p^2+\frac{1}{2}w_{\mu\nu}w_{\mu\nu}+v_jv_j=\frac{1}{4}, \tag{25. 2}$$

$$iw^*_{kj}v_j=\frac{\hbar}{2mc}\frac{\partial w_{kj}}{\partial x_j}, \tag{25. 3}$$

$$\left(q-\frac{1}{2}\right)v_j=-\frac{\hbar}{2mc}\frac{\partial p}{\partial x_j}, \tag{25. 4}$$

$$\left(q-\frac{1}{2}\right)w_{\mu\nu}-ip\,w^*_{\mu\nu}=-\frac{e\hbar}{2m^2c^3}\left(\frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu}-\frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu}\right) \tag{25. 5}$$

oder in Vektorschreibweise, wenn wir vorläufig einfach

$$\left.\begin{aligned}(w_{23},\ w_{31},\ w_{12}) &= \mathfrak{B}',\\ (w_{41},\ w_{42},\ w_{43}) &= i\mathfrak{E}',\\ (A_1,\ A_2,\ A_3;\ A_4) &= \mathfrak{A};\ i\Phi,\\ (v_1,\ v_2,\ v_3;\ v_4) &= \mathfrak{v};\ iV\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

setzen:

$$p\left(q-\frac{1}{2}\right)+\mathfrak{B}'\mathfrak{E}'=-\frac{\hbar}{2mc}\left(\operatorname{div}\mathfrak{v}+\frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t}\right), \tag{27. 1}$$

$$\left(q-\frac{1}{2}\right)^2-p^2+(\mathfrak{B}'^2-\mathfrak{E}'^2)+(v^2-V^2)=\frac{1}{4}, \tag{27. 2}$$

$$\left.\begin{aligned}V\mathfrak{B}'+[\mathfrak{E}'\mathfrak{v}] &= \frac{\hbar}{2mc}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{E}'}{\partial t}-\operatorname{rot}\mathfrak{B}'\right),\\ -\mathfrak{v}\mathfrak{B}' &= \frac{\hbar}{2mc}\operatorname{div}\mathfrak{E}',\end{aligned}\right\} \tag{27. 3}$$

$$\left(q-\frac{1}{2}\right)\mathfrak{v}=-\frac{\hbar}{2mc}\operatorname{grad}p\qquad\left(q-\frac{1}{2}\right)V=\frac{\hbar}{2mc}\frac{\partial p}{\partial ct}, \tag{27. 4}$$

$$\left.\begin{aligned}\left(q-\frac{1}{2}\right)\mathfrak{B}'-p\mathfrak{E}' &= -\frac{1}{2b'}\operatorname{rot}\mathfrak{A},\\ p\mathfrak{B}'+\left(q-\frac{1}{2}\right)\mathfrak{E}' &= \frac{1}{2b'}\left(\operatorname{grad}\Phi+\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}\right).\end{aligned}\right\} \tag{27. 5}$$

Zur Abkürzung wurde

$$\frac{1}{b'} = \frac{e\hbar}{m^2 c^3}. \quad b' = 1{,}324 \cdot 10^{16}\ \text{Volt/cm} \tag{28}$$

gesetzt.

Den zwei Skalaren p und q und dem Vierervektor $\mathfrak{v}$, V entsprechen die sechs Gleichungen (27. 1), (27. 2) und (27. 4). Für die beiden Vektoren $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{E}'$ bestehen in (27. 3) nur vier Gleichungen. Es ist daher nötig, den Sechservektor $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{E}'$ auf einen Vierervektor zurückzuführen, und das geschieht gerade durch die Gleichungen (27. 5).

Mit der Aufstellung der Gleichungen (27) ist das durch unser Postulat gesetzte Programm durchgeführt. Wir wollen sie noch etwas anders schreiben. Der Vektor $\mathfrak{v}$, V fungiert nämlich nur als eine Art Abkürzung, denn er ist nach (27. 4) durch q und die Ableitungen von p vollständig gegeben und genügt keiner eigenen Differentialgleichung. Wir können ihn überall sofort einsetzen. Gleichung (27. 3) nimmt dabei eine besonders übersichtliche Form an, wenn man die folgenden *neuen Variablen* einführt:

$$\left.\begin{aligned} q - \frac{1}{2} &= -\frac{R}{2}, \quad p = \frac{R}{2} G, \\ \mathfrak{B}' &= \frac{R}{2}\mathfrak{B}, \quad \mathfrak{E}' = \frac{R}{2}\mathfrak{E}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Wir erhalten damit aus (27. 3) und (27. 4) nach einer bekannten vektoranalytischen Umformung

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} R(G\mathfrak{B} + \mathfrak{E}) - \operatorname{rot} R(\mathfrak{B} - G\mathfrak{E}) &= RG\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathfrak{E}\right), \\ \operatorname{div} R(\mathfrak{E} + G\mathfrak{B}) &= RG \operatorname{div}\mathfrak{B} \end{aligned}\right\} \tag{30. 1}$$

und aus den übrigen Gleichungen (27)

$$\left.\begin{aligned} G - \mathfrak{B}\mathfrak{E} &= \left(\frac{\hbar}{mcR}\right)^2 \left\{\operatorname{div}\frac{1}{R}\operatorname{grad} RG - \frac{\partial}{\partial ct}\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial ct} RG\right\}, \\ R^2(1 - G^2 + \mathfrak{B}^2 - \mathfrak{E}^2) &= 1 - \left(\frac{\hbar}{mcR}\right)^2 \left\{(\operatorname{grad} RG)^2 - \left(\frac{\partial RG}{\partial ct}\right)^2\right\} \end{aligned}\right\} \tag{30. 2}$$

und

$$\left.\begin{aligned} R^2(\mathfrak{B} + G\mathfrak{E}) &= \frac{2}{b'} \operatorname{rot}\mathfrak{A}, \\ R^2(\mathfrak{E} - G\mathfrak{B}) &= -\frac{2}{b'}\left(\operatorname{grad}\Phi + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}\right). \end{aligned}\right\} \tag{30. 3}$$

§ 6. Zusammenhang mit der Born-Infeldschen Theorie. Der Übergang zu dieser Theorie — in ihrer ursprünglichen, nicht quantisierten Form — erfordert noch zwei Schritte. Es ist erstens *die Plancksche Konstante gleich Null zu setzen.* Hierbei nehmen die Gleichungen (30. 2) die einfache Form an

$$\left.\begin{aligned} G &= \mathfrak{B}\mathfrak{E}, \\ R &= \frac{1}{\sqrt{1 - G^2 + \mathfrak{B}^2 - \mathfrak{E}^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{31. 1}$$

Wir nehmen die Wurzel mit dem positiven Zeichen, damit für verschwindende Feldstärken $R = 1$, folglich nach (29) $q = 0$ wird und μ verschwindet. Die Gleichungen (30. 3) erlauben jedoch den Übergang zu $h = 0$ nicht. *Wir müssen sie vielmehr durch die folgenden ersetzen*:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{B} &= \frac{1}{b}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}, \\ \mathfrak{E} &= -\frac{1}{b}\left(\mathrm{grad}\,\Phi + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}\right). \end{aligned}\right\} \tag{31. 2}$$

Die so eingeführten $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{E}$ erfüllen bekanntlich identisch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} &= -\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E}, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{B} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{31. 3}$$

In (30. 1) verschwinden damit die rechten Seiten, und es bleibt, wenn man

$$\left.\begin{aligned} R\,(G\mathfrak{B} + \mathfrak{E}) &= \mathfrak{D}, \\ R\,(\mathfrak{B} - G\mathfrak{E}) &= \mathfrak{H} \end{aligned}\right\} \tag{31. 4}$$

setzt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} &= \mathrm{rot}\,\mathfrak{H}, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{D} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{31. 5}$$

Die Gleichungen (31) sind nunmehr genau die Born-Infeldschen, wenn man in (31. 2) unter b die Bornsche Konstante

$$\frac{1}{b} = (1{,}2361)^2\,\frac{e^3}{m^2 c^4}, \qquad b = 1{,}189 \cdot 10^{18}\ \mathrm{Volt/cm} \tag{32}$$

versteht[1]). Die Feldstärken sind dabei in Einheiten von b gerechnet, ebenso wie die Feldstärken in (27) und (30) in Einheiten von b' oder $b'/2$ gerechnet zu denken sind. Die Einheitsfeldstärken b' und b stehen wieder bis auf $(1{,}2361)^2$ im Verhältnis der Feinstrukturkonstanten $e^2/\hbar c$, und zwar ist b die größere.

Der Übergang von unseren Gleichungen zu denjenigen Borns erfordert also außer dem Nullsetzen von h die Substitution von (30. 3) durch (31. 2). Hierzu ist folgendes zu sagen: die Gleichungen (31. 2) sind keine Folge, sondern eine Voraussetzung der Bornschen Theorie. Die Aufgabe ist dort wie hier — vgl. das zu (27) Gesagte — die Zurückführung eines Sechservektors auf einen Vierervektor. Damit ist man an (31. 2) zunächst nicht gebunden, sondern kann ebensogut eine Vektorfunktion wie (30. 3) ansetzen. Insofern sind also unsere Gleichungen einfach als eine *Verallgemeinerung* der Bornschen aufzufassen. Daß man in der gewöhnlichen Theorie den Ansatz (31. 2) macht, geschieht bekanntlich deswegen, weil man damit die Gleichungen (31. 3), insbesondere das Induktionsgesetz, identisch erfüllt. Das Induktionsgesetz ist aber durch die Erfahrung gegeben nur für Felder, die sehr schwach sind gegen die Feldstärken b und b', und für diesen Fall gehen unsere Gleichungen (30. 3), abgesehen von dem Maßstabsfaktor, in (31. 2) über, denn es ist $R = 1$ und $G = 0$ bis auf Glieder zweiter Ordnung. Ein Grund zur Bevorzugung eines der beiden Ansätze scheint mir also von vornherein nicht vorzuliegen, da die größere Einfachheit des zweiten durch die enge Verknüpfung des ersten mit der Diracschen Theorie reichlich aufgewogen wird. Das *Endlichbleiben der elektrostatischen, kugelsymmetrischen Lösung*, das den springenden Punkt der Bornschen Theorie bildet, kommt mit unseren Gleichungen (30) genau so heraus, auch für $h \neq 0$, weil es garnichts mit den Potentialen zu tun hat.

In einfachen Fällen, insbesondere beim Verschwinden von $\mathfrak{B}$, können *beide* Gleichungen erfüllt werden. Im allgemeinen braucht das aber nicht der Fall zu sein, d. h. wenn man z. B. $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{E}$ durch (31. 2) vorgibt, so braucht es keine (anderen) Größen $\mathfrak{A}, \Phi$ zu geben, die sich aus (30. 3) bestimmen lassen; denn damit das möglich sei, müssen ja die linken Seiten von (30. 3) ganz bestimmten Bedingungen genügen, eben *als Ganzes* noch einmal den Gleichungen (31. 3), denen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{E}$ *für sich* genügen. — Wenn man nun fragt, welcher von beiden Ansätzen der physikalischen Wirklichkeit

[1]) In der zweiten Formel (3. 3A) der Arbeit von Born und Infeld ist $-b^2$ statt b^2 und im Zähler $+G$ statt $-G$ zu lesen, wie schon von anderer Seite bemerkt wurde. Ferner muß es in (8. 7) in dem Zahlenwert für r_0 heißen 3,46 statt 2,28, womit sich der Wert von b entsprechend ändert (3,96 statt 9,18).

näher kommen möchte, so ist darauf zunächst zu sagen, daß beide gar nicht ganz dasselbe Problem betreffen. Die Bornschen Gleichungen sollen ja, mindestens nach der Absicht ihres Urhebers, im einfachsten Falle das Feld eines *Elektrons* beschreiben. Die aus *unseren* Gleichungen zu berechnenden Felder sind aber in die Diracsche Gleichung einzusetzen als Felder, die auf ein Elektron *wirken*, ohne selbst erheblich dadurch gestört zu werden; sie sollten also im einfachsten Falle *das Feld eines Protons in bezug auf ein Elektron* sein.

Vielleicht hängt es hiermit zusammen, daß die rein elektrostatische, kugelsymmetrische Lösung von (30) bzw. (27) *nicht zulässig* ist. Sie würde, in (6) eingesetzt, gerade die von mir l. c. untersuchte Gleichung ergeben, die aber, wie a. a. O. gezeigt wurde, noch der *Hinzufügung eines Magnetfeldes* bedarf, um mit der Wasserstoffeinstruktur vereinbar zu bleiben. Dieses Magnetfeld rührt dort erkennbar von der *Relativbewegung* her. Ob unsere Gleichungen (30) einen Ersatz dafür zu liefern vermögen, läßt sich ohne genaue Untersuchung nicht sagen. Im übrigen müßte eine Lösung, die das Feld des Protons darstellt, schon wegen des magnetischen Moments des Protons eine kleine magnetische Komponente haben.

Jena, Physikal. Inst. d. Univ., Theoretisch-physikalisches Seminar.

Die Berechnung der Auflockerungswärme der Metalle aus Rekristallisationsdaten.

Von **J. A. M. v. Liempt** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 11. Juli 1935.)

Es wird gezeigt, wie man die Auflockerungswärme aus Rekristallisationsdaten berechnen kann. Berechnung einiger Auflockerungswärmen. Diskussion einiger Diffusionsformeln.

Die Auflockerungswärme des Metallgitters ist eine wichtige Größe, denn sie beherrscht alle Erscheinungen, welche es mit einem Platzwechselmechanismus im festen Zustande zu tun haben, wie z. B. die Diffusion, die Rekristallisation und Kristallerholung.

Bei der Diffusion müssen wir einen Unterschied machen zwischen Selbstdiffusion und Diffusion verschiedener Metalle ineinander.

Für beide gilt die Formel:

$$D = \alpha e^{-\frac{E}{RT}},$$

worin

D die Diffusionskonstante,

α die Materialkonstante (temperaturunabhängig),

T die absolute Temperatur und

E die Auflockerungswärme von entweder dem Metall A im Gitter des Metalls B oder des Metalls A im eigenen Gitter bedeuten.

Aus Diffusionsmessungen ist auf diese Weise die Auflockerungswärme eines Metalls in dem Gitter eines anderen Metalls annähernd bekannt. Die Messung der Selbstdiffusion ist bisher nur in einem Falle mit Hilfe eines Kunstgriffes möglich gewesen, und zwar ist diese Messung durch v. Hevesy und Mitarbeiter durch Bestimmung der Diffusion eines radioaktiven Bleiisotops in gewöhnlichem Blei[1]) durchgeführt worden.

Wir werden im folgenden einen anderen Weg zeigen, auf dem in vielen anderen Fällen die Auflockerungswärme bestimmt werden kann. Wir benutzen dabei folgenden Kunstgriff.

In einem deformierten Metall ist die Platzwechselgeschwindigkeit gegenüber demselben undeformierten Metall erhöht, und zwar desto mehr, je höher der Deformationsgrad ist. Die ungleichmäßige Verteilung davon gibt bei höheren Temperaturen Anlaß zu Rekristallisationserscheinungen,

[1]) G. v. Hevesy, W. Seith u. A. Keil, ZS. f. Phys. **79**, 197, 1932.

welche nach bestimmten Formeln, worin auch die Auflockerungswärme eingeht, verläuft. Wir extrapolieren nun die erhöhte Selbstdiffusion im deformierten Gitter, welche zu *wahrnehmbaren* Vorgängen führt, auf die normale nicht direkt wahrnehmbare Selbstdiffusion im normalen Gitter.

Da die angeführten Formeln aber nur streng für reguläre Metalle gültig sind, müssen wir uns darauf beschränken.

Für die mittlere Zeit des Platzwechsels der Atome an einer gewissen Stelle in einem deformierten Metall haben wir früher die Formel abgeleitet[1]):

$$t = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{E}{RT} - \frac{600\beta}{T}},$$

worin

t die Zeit in Sekunden,

ν die charakteristische monochromatische Atomfrequenz des Metalls in der Sekunde,

E die Auflockerungswärme in cal/Gramm-Atom,

T die abs. Temperatur,

R die Gaskonstante,

β den örtlichen physikalischen Deformationsgrad des deformierten Metalls, definiert durch

$$\beta = \frac{R_k - R_0}{R_0},$$

bedeuten; darin ist R_k der spezifische Widerstand des deformierten Metalls an der ins Auge gefaßten Stelle, R_0 der spezifische Widerstand des undeformierten Metalls, beide bei 0° C.

Falls ein deformiertes Metall während t sec auf T absolut erhitzt wird, werden alle diejenigen Stellen, welche einen Deformationsgrad $\leqq \beta$ haben, platzwechselfähig sein, und sich „erholen" können.

Bei der makroskopisch oder mikroskopisch sichtbaren „Rekristallisation", die wesentlich eine weiter fortgeschrittene Erholung darstellt, ist ein viel größerer Teil des deformierten Metalls platzwechselfähig geworden. Unsere Formel geht dann über in:

$$t = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{E}{RT_R} - \frac{600\beta}{T_R}},$$

wo T_R die Rekristallisationstemperatur und t die Erhitzungszeit sind. Es folgt:

$$E = RT_R(\ln 4\nu + \ln t) + 600\,R\beta$$

[1]) J. v. Liempt, ZS. f. anorgan. Chem. **195**, 380, 1931.

oder da $R = 2$, und übergehend auf Briggsche Logarithmen:

$$E = 4{,}6\, T_R (\log 4\, \nu + \log t) + 1200\, \beta.$$

In den Fällen, wo bei einem deformierten Metall mit bekanntem β T_R als Funktion der Erhitzungszeit bekannt ist, ist also E sofort berechenbar.

Früher haben wir den Faktor $T_R (\log 4\, \nu + \log t)$ die Rekristallisationskonstante genannt, weil sie bei einem gewissen deformierten Metall die Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur von der Zeit bestimmt, und charakteristisch ist für ein deformiertes Metallhaufwerk[1])

$$E = 4{,}6\, C + 1200\, \beta.$$

Wir gehen jetzt zur Berechnung einiger Auflockerungswärmen über.

Kupfer. Die Rekristallisationskonstante C für Kupfer von verschiedenen Deformationsgraden ist aus den sorgfältigen Messungen von Karnop und Sachs[2]) bekannt. Wir berechneten dafür[1]) bei einem „technischen" Deformationsgrad von

10%	$C = 10330$,
11%	$C = 10190$,
12%	$C = 10061$,
13%	$C = 9940$,
14%	$C = 9821$.

Der „physikalische" Deformationsgrad an den Stellen, wo Keimbildung stattgefunden hat, ist uns unbekannt. Wir können aber den C-Wert für $\beta = 0$ extrapolieren, da der Unterschied in den C-Werten für jeden Grad Unterschied im technischen Deformationsgrad rund 130 beträgt. Wir finden dann für $C_0 = 11630$ und für die Auflockerungswärme des Kupfers 53498 cal/g-Atom.

Umgekehrt berechnen wir hieraus für den technischen Deformationsgrad

10%	$\beta = 5$,
11%	$\beta = 5\frac{1}{2}$,
12%	$\beta = 6$,
13%	$\beta = 6\frac{1}{2}$,
14%	$\beta = 7$,

welche Zahlen von der Größenordnung sind wie früher angegeben[3]).

[1]) J. v. Liempt, Rec. trav. chim. **53**, 941, 1934. — [2]) R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **60**, 464, 1930; siehe besonders S. 469, Fig. 2. — [3]) J. v. Liempt, ZS. f. anorgan. Chem. **195**, 379, 1931. Dabei ist von einer kleinen Korrektur des Faktors 1200 für die Abweichung des Kupfers vom Gesetz von Dulong und Petit abgesehen.

Hätten wir nun von allen Metallen ähnliche ausgedehnte Zahlen, wie sie von Karnop und Sachs zur Verfügung stehen, so könnten wir die Auflockerungswärme für alle Metalle berechnen. Da dies nicht der Fall ist, bleibt uns nichts anderes übrig, als in Annäherung den Faktor $1200\,\beta$, der bei kleineren Deformationen und bei leichter schmelzenden Metallen auch keine große Rolle spielt, zu vernachlässigen. Wäre z. B. bei Kupfer nur die Zahl $C = 10330$ bekannt gewesen, so hätten wir für $E = 47518$ cal/g-Atom berechnet also 13% zu niedrig.

In Annäherung gilt also

$$E = 4{,}6\,C.$$

In den untenstehenden Fällen werden wir uns mit einer derartigen Näherung zufrieden geben müssen.

Blei. Aus den Messungen von Garre und Müller[1]) wissen wir, daß reines Blei bei kleinerem Deformationsgrad und bei einer Erhitzungszeit von 30 Minuten eine untere Rekristallisationstemperatur von 50° C hat.

Hieraus berechnet sich $C = 5414$ und $E = 24910$ cal/g-Atom, während Seith und Keil hierfür auf ganz anderem Wege (Selbstdiffusionsmessungen) 27870 cal/g-Atom fanden[2]).

Aluminium. Der C-Wert ist hier aus Messungen von Carpenter und Smith[3]) bekannt $= 10450$[4]), also $E = 48070$ cal/g-Atom.

Wolfram. Für technisch reines Wolfram ist der C-Wert $= 27100$[5]). Für E berechnet man dann 124660 cal/g-Atom.

Molybdän. Für technisch reines Molybdän ist der C-Wert 19500[5]). Für E berechnet man dann 89700 cal/g-Atom. Aus Diffusionsmessungen haben wir früher für die Auflockerungswärme von Molybdän in dem nahe verwandten Wolfram gefunden $E = 80600$ cal/g-Atom[6]).

Eine noch gröbere Näherungsformel bekommt man, wenn man einfach für T_R die technische Rekristallisationstemperatur einsetzt, weil man gewöhnlich dabei eine Erhitzungszeit ins Auge faßt, welche von der Größenordnung von einigen Stunden ~ 10000 sec ($\log t = 4$) ist.

Da $\nu =$ rund $5 \cdot 10^{12}$ ist, bekommt man dann

$$E = 80\,T_R.$$

---

[1]) B. Garre u. A. Müller, ZS. f. anorgan. Chem. **190**, 120, 1930. — [2]) W. Seith u. A Keil, ZS. f. Metallkde. **25**, 104, 1933. — [3]) H. Carpenter u. C. Smith, Journ. Inst. Metall. **29**, 59, 1923. — [4]) J. v. Liempt, ZS. f. anorgan. Chem. **195**, 380, 1931. — [5]) Eigene Messungen. — [6]) J. v. Liempt, Rec. trav. chim. **51**, 114, 1932.

Man kann schließlich noch weiter gehen, falls man von der Tatsache Gebrauch macht, daß $T_R/T_S \sim 0{,}40$ ist. Es wird dann $E = 32\,T_S$, welche Formel fast mit der Näherungsformel von Braune[1]) übereinkommt, falls man diese für die Abweichungen der Gesetze von Dulong und Petit bei hohen Temperaturen korrigiert.

In der Tabelle 1 findet man die Rekristallisationstemperatur einiger regulärer Metalle nach Jeffries und Archer[2]) und die daraus berechnete Auflockerungswärme.

Tabelle 1.

Metall	T_R	$E = 80\,T_R$	T_S	$E = 32\,T_S$
Fe	723	58 000	1800	58 000
Ni	873	70 000	1724	55 000
Au	473	38 000	1336	43 000
Ag	473	38 000	1233	39 000
Cu	473	38 000	1353	43 000
Al	423	33 000	922	30 000
Pt	723	58 000	2027	65 000
Ta	1273	102 000	3173	101 000
W	1473	112 000	3660	117 000
Mo	1173	94 000	2800	90 000
Pb	273	22 000	601	19 200

Diese Tabelle kann aber nur für die Größenordnung der Auflockerungswärme einigen Wert haben, andererseits aber muß betont werden, daß der Wert der Auflockerungswärme und analog damit der C-Wert durch kleine Verunreinigungen stark beeinflußt wird, worauf auch schon Hevesy hingewiesen hat[3]). Da schließlich T_S ungefähr $= \frac{1}{2}\,T_k$ (Siedepunkt) ist und die Verdampfungswärme nach der Regel von Trouton $\sim 21\,T_k$ beträgt[4]), wird also:

$$E \sim \frac{16}{21} Q_v \sim 0{,}75\,Q_v.$$

Die Auflockerungswärme ist also etwa drei Viertel der Verdampfungswärme, oder wegen der großen Annäherung besser gesagt von der Größenordnung der Verdampfungswärme. Aus der Beziehung $E = n\,h\,\nu\,N$ berechnet sich $E = 475\,n$, so daß $n \sim 0{,}07\,T_S$ oder 50 bis 250 Quanten beträgt.

Es kann noch die Frage gestellt werden, ob es jetzt, da die Diffusionswärme annähernd bekannt ist, möglich ist, die Diffusion als Funktion der Temperatur für reguläre Metalle im voraus zu berechnen. Diese Frage

[1]) H. Braune, ZS. f. phys. Chem. **110**, 149, 1924. — [2]) Z. Jeffries u. R. Archer, The Science of Metals 1924, S. 86. — [3]) G. v. Hevesy, ZS. f. Elektrochem. **39**, 490, 1933. — [4]) Siehe besonders W. Leitgebel, Metallwirtschaft **14**, 267, 1935.

muß leider verneint werden. Es bestehen heutzutage zwei Diffusionsformeln für die Metalldiffusion, erstens die Formel von Langmuir und Dushman[1]):

$$D\,(\mathrm{cm^2/sec}) = 1{,}05 \cdot 10^{10}\, Q\, p^2\, e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wo Q in cal/g-Atom ausgedrückt werden muß und p der minimale Atomabstand im Gitter in cm ist $\left(1{,}05 \cdot 10^{10} = \frac{1}{Nh}\right)$.

Zweitens haben wir die Diffusionstormel vom Verfasser[2]):

$$D\,(\mathrm{cm^2/sec}) = \frac{8}{3\pi} p^2\, \nu\, e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Der Unterschied zwischen beiden Formeln besteht in dem Multiplikationsfaktor. Da nun p^2 von der Größenordnung $7 \cdot 10^{-16}$, ν von der Größenordnung $5 \cdot 10^{12}$ und Q von der Größenordnung 20000 bis 100000 cal ist, berechnet man für den Multiplikationsfaktor nach Langmuir 15 bis $70 \cdot 10^{-2}$ (cm²/sec) oder 13000 bis 60000 (cm²/Tag).

Nach meiner Formel berechnet sich der Multiplikationsfaktor zu $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ (cm²/sec) oder 302 (cm²/Tag).

Nun findet man gewöhnlich, daß dieser Faktor von der Größenordnung von 50 bis 200 ist, wie z. B. folgende Tabelle lehrt:

Au in Ag	$D\,(\mathrm{cm^2/Tag}) =$	$46\, e^{-\frac{29800}{RT}}$	[3]),
Cu in Au	$D\,(\mathrm{cm^2/Tag}) =$	$91\, e^{-\frac{27400}{RT}}$	[4]),
Cu in Ni	$D\,(\mathrm{cm^2/Tag}) =$	$90\, e^{-\frac{35500}{RT}}$	[5]),
Mo in W	$D\,(\mathrm{cm^2/Tag}) =$	$52\, e^{-\frac{80600}{T}}$	[6]),
Cd in Pb	$D\,(\mathrm{cm^2/Tag}) =$	$182\, e^{-\frac{15522}{RT}}$	[7]).

[1]) I. Langmuir u. S. Dushman, Journ. Frankl. Inst. **217**, 566, 1934; Phys. Rev. **20**, 113, 1922. Die Ableitung ist ziemlich willkürlich. Dabei wird von der empirischen Formel von Dushman für die Geschwindigkeitskonstante monomolekularer Reaktionen $K = \nu e^{-\frac{h\nu}{KT}}$ Gebrauch gemacht. Hätte Langmuir die bessere Formel $K = \nu e^{-\frac{nh\nu}{KT}}$ benutzt, so wäre er zu demselben Ergebnis wie Verfasser gekommen. Siehe auch R. Tolman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 269, 1921 und W. F. Bransma, Dissertation Delft, 1925, S. 54. — [2]) J. v. Liempt, Rec. trav. chim. **51**, 114, 1932. — [3]) W. Jost, ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 73, 1930; **21**, 158, 1933. — [4]) Ebenda **16**, 123, 1932. — [5]) Ch. Matano, Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp Univ. **15**, 351, 1932. — [6]) J. v. Liempt, Rec. trav. chim. **51**, 114, 1932. — [7]) W. Seith, ZS. f. Elektrochem. **40**, 324, 1934.

Der Faktor ist also praktisch 2- bis 6mal kleiner als von mir abgeleitet, aber 100- bis 1000mal kleiner als von Langmuir angegeben.

Da in meiner Ableitung für die Diffusionsformel mit einer konstanten Atomfrequenz gerechnet ist (wie in der Einsteinschen Theorie der spezifischen Wärme) und nicht mit einem variablen ν-Wert (wie in der Theorie der spezifischen Wärme nach Debye) und der wahre Mittelwert für ν kleiner ist als der ν-Grenzwert, so ist die Abweichung wohl verständlich und man würde meine Formel ohne Zweifel vorziehen müssen[1]).

Andererseits aber fand v. Hevesy für die Selbstdiffusion in Blei

$$D\,(\mathrm{cm^2/Tag}) = 576000\, e^{-\frac{28050}{RT}}.$$

Hier ist mein Faktor rund 1000mal und der von Langmuir noch 20mal zu klein.

v. Hevesy, der schon auf diese enorme Abweichung hinwies[2]), will diese große Selbstdiffusionsgeschwindigkeit durch eine Art Kettenmechanismus erklären.

Solange diese schroffen Gegenstellungen noch nicht endgültig gelöst sind, muß auf eine Vorausberechnung der Selbstdiffusion verzichtet werden.

So wäre z. B. das Studium der Diffusion im System In—Pb, welches eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, sowohl nach radioaktiven als nach anderen Methoden zu empfehlen.

In Beziehung zur Vorausberechnung der Diffusion von zwei Metallen ineinander muß man bedenken, daß, soweit hierfür experimentelles Material vorliegt, die Auflockerungswärme von einem Metall im eigenen Gitter nicht identisch zu sein braucht mit der Auflockerungswärme desselben Metalls in dem Gitter eines zweiten Metalls, so daß, solange die Gesetze, die die Auflockerungswärme von einem Metall in anderen Gittern beherrschen, nicht bekannt sind, auch auf die obengenannte Berechnung verzichtet werden muß.

---

[1]) Die Formel gilt nur für die Diffusion von reinen Metallen, welche Mischkristalle bilden. Falls die Diffusion aus einer Legierung stattfindet, erfährt der Multiplikationsfaktor eine kleine (im voraus unbekannte) Änderung, weil auch der ν-Mittelwert sich ändert. Auch die Korngröße ändert den Multiplikationsfaktor. Außerdem scheint das Ficksche Gesetz nur annähernd erfüllt zu sein (A. Jedele, ZS. f. Elektrochem. **39**, 691, 1933). — [2]) G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **79**, 197, 1932; ZS. f. Elektrochem. **39**, 490, 1933

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Auflockerungswärme der Metalle aus Rekristallisationsdaten berechnet werden kann und zwar gilt die Formel

$$E = 4{,}6\,C + 1200\,\beta,$$

wo E die Auflockerungswärme in cal/g-Atom,
C die Rekristallisationskonstante,
β den physikalischen Deformationsgrad der für die Rekristallisation maßgebenden deformierten Stellen bedeuten.

In Annäherung gilt einfach

$$E = 4{,}6\,C.$$

Mit größerer Annäherung gilt schließlich

$$E = 80\,T_R,$$

wo T_R die Rekristallisationstemperatur ist oder selbst

$$E = 32\,T_S,$$

wo T_S der Schmelzpunkt ist.

2. Auf dieser Grundlage werden einige Auflockerungswärmen berechnet, welche, soweit sie prüfbar sind, in guter Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Werten sind.

3. Es werden schließlich die Diffusionsformeln von Langmuir und vom Verfasser diskutiert und auf einige ungenügend aufgeklärte Diffusionsbefunde aus der Literatur hingewiesen.

Eindhoven (Holland), Phys.-Chem. Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.

Über das Dreizentrenproblem. I.

Von **G. S. Gordadse**, zur Zeit in Tiflis.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1935.)

Bei dem heutigen Stande der Quantenchemie erscheint es wichtig, die vorhandenen Methoden auf die Berechnung von mehratomigen Molekülen auszudehnen.

Als einfaches Beispiel bietet sich das experimental festgestellte H_3^+-Ion. Als vorbereitende Aufgabe behandeln wir das Problem des H_3^{++}-Ions, betrachten also die Bewegung eines Elektrons im Felde der drei festgehaltenen Protonen.

Wir benutzen die Variationsmethode, die sich bei ähnlichen Problemen gut bewährt hat.

Bezeichnungen:

r_{a1}, r_{b1}, r_{c1} Abstände des Elektrons von den drei Protonen,

R_{ab}, R_{ac}, R_{bc} Abstände der drei Protonen voneinander.

$$\psi_n(1) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\, e^{-z r_{n1}}, \tag{1}$$

$(n = a, b, c)$ die normierten Wasserstoffeigenfunktionen.

z Abschirmungsparameter.

λ_{ab}, λ_{ac}, λ_{bc} Abkürzung für zR_{ab}, zR_{ac}, zR_{bc} $(\lambda = zR)$.

In atomaren Einheiten lautet der Hamilton-Operator:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{c1}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}}. \tag{2}$$

Die Energie ergibt sich aus der Forderung:

$$E = \min \frac{\int \psi(1)\, H\, \psi(1)\, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^2(1)\, \mathrm{d}\tau}, \tag{3}$$

wo die Abschirmungszahl z variiert wird.

Zur Konkurrenz im Variationsverfahren werden Funktionen zugelassen, die sich linear aus den drei Wasserstoffeigenfunktionen aufbauen lassen:

$$\psi(1) = \psi_a(1) + \psi_b(1) + \psi_c(1).$$

Gehen wir mit diesem Ansatz in (3) ein, so erhalten wir die Energie E als Funktion der Integrale

$$J_n^{kl} = \int \frac{\psi_k(1)\, \psi_l(1)}{r_{n1}}\, \mathrm{d}\tau \qquad (k, l, m = a, b, c).$$

Diese Integrale lassen sich alle exakt berechnen. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$$
\left.\begin{aligned}
J_a^{aa} &= z,\\
J_b^{aa} &= z\left\{\frac{1}{\lambda}-\left(1+\frac{1}{\lambda}\right)e^{-2\lambda}\right\},\\
J_a^{ab} &= z\,\{1+\lambda\}\,e^{-\lambda},\\
J_c^{ab} &= z\left\{\left[3\,\xi_c\frac{3\,\eta_c^2-1}{2}+\left(1-\frac{3\,\xi_c^2-1}{2}\,\frac{3\,\eta_c^2-1}{2}\right)\lg\frac{\xi_c+1}{\xi_c-1}\right]J_1\right.\\
&\quad\left.+\left(1-\frac{3\,\xi_c^2-1}{2}\cdot\frac{3\,\eta_c^2-1}{2}\right)J_2+\frac{1}{2}\,(3\,\xi_c^2-1)\,(3\,\eta_c^2-1)\,J_3\right\},
\end{aligned}\right\}\qquad(4)
$$

wo

$$
\lambda = z\,R_{ab},\qquad \xi_c=\frac{R_{ac}+R_{bc}}{R_{ab}},\qquad \eta_c=\frac{R_{ac}-R_{bc}}{R_{ab}},
$$

$$
J_1=\frac{1}{\lambda}\,\{S(1,\lambda)-S(\xi_c,\lambda)\},
$$

$$
J_2=\frac{1}{\lambda}\left\{S(\xi_c,\lambda)\lg\frac{\xi_c+1}{\xi_c-1}-\lambda\,e^{-\xi_c\lambda}-S(-1,\lambda)\,E_i\big(-(\xi_c+1)\,\lambda\big)+S(1,\lambda)\,E_i\big(-(\xi_c-1)\,\lambda\big)\right\},
$$

$$
J_3=\tfrac{1}{2}\,\{1+\xi_c\lambda\}\,e^{-\xi_c\lambda},
$$

$$
S(\xi_c,\lambda)=(\tfrac{1}{2}\,\lambda^2\,\xi_c^2+\lambda\,\xi_c+1-\tfrac{1}{6}\,\lambda^2)\,e^{-\xi_c\lambda}.
$$

Die vorkommenden Integrale können alle in elliptischen Koordinaten berechnet werden. Die ersten drei Integrale lassen sich elementar auswerten. Das letzte Integral ruft erhebliche mathematische Schwierigkeiten hervor, läßt sich aber mit Hilfe der von Sugiura[1]) angewandten Entwicklung von $1/r_{c1}$ in die Neumannsche Reihe[2]) berechnen.

Wir spezialisieren nun weiter die Rechnung auf zwei wichtige Fälle:

I. Lineares Modell (s. Fig. 1):

$$
R_{ab}=R_{be}=R,\qquad R_{ac}=2\,R.
$$

$$
\xi_c=3,\qquad \eta_c=1
$$

für Koordinatenbasis R_{ab} und

$$
\xi_b=1,\qquad \eta_b=0
$$

für die Basis R_{ac}.

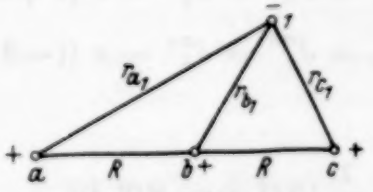


Fig. 1. Lineares Modell H_3^{++}. a, b, c Protonen und 1 Elektron.

[1]) Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 485, 1927. — [2]) F. u. C. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentials und der Kugelfunktionen. 1887. S. 340—341.

II. Dreieckiges Modell (s. Fig. 2):

$$R_{ab} = R_{ac} = R_{bc} = R,$$
$$\xi_c = 2, \qquad \eta_c = 0.$$

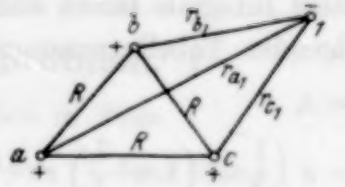


Fig. 2. Dreieckiges Modell H_3^{++}. *a*, *b*, *c* Protonen und 1 Elektron.

Die uns interessierenden Integrale lauten nun:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I. } C_1 = J_a^{aa} = z,\\
&C_2 = J_b^{aa} = z\left\{\frac{1}{\lambda} - \left(1+\frac{1}{\lambda}\right)\cdot e^{-2\lambda}\right\},\\
&C_3 = J_c^{aa} = z\left\{\frac{1}{2\lambda} - \left(1+\frac{1}{2\lambda}\right)\cdot e^{-4\lambda}\right\},\\
&R_1 = J_a^{ab} = z\,\{1+\lambda\}\,e^{-\lambda},\\
&R_2 = J_a^{ac} = z\,\{1+2\lambda\}\,e^{-2\lambda},\\
&R_3 = J_c^{ab} = z\left\{\frac{3}{\lambda}(3-4\lg n 2)\,S(1,\lambda) - \frac{9}{\lambda}S(3,\lambda) + (25+39\lambda)\,e^{-3\lambda}\right.\\
&\qquad\left. + \frac{12}{\lambda}[S(-1,\lambda)\,E_i(-4\lambda) - S(1,\lambda)\,E_i(-2,\lambda)]\right\},\\
&R_4 = J_b^{ac} = z\left\{\frac{3}{4\lambda}[S(1,2\lambda)(c+\lg n 4\lambda) - S(-1,2\lambda)\,E_i(-4\lambda)]\right.\\
&\qquad\left. - (\lambda+2)\,e^{-2\lambda}\right\},
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo $c = 0{,}57722$ die Eulersche Konstante bedeutet.

$$\left.\begin{aligned}
&\text{II. } C_1 = J_a^{aa} = z,\\
&C_2 = J_b^{aa} = J_c^{aa} = z\left\{\frac{1}{\lambda} - \left(1+\frac{1}{\lambda}\right)e^{-2\lambda}\right\},\\
&R_1 = J_a^{ab} = J_a^{ac} = z\,\{1+\lambda\}\,e^{-\lambda},\\
&R_2 = J_c^{ab} = J_b^{ac} = z\,\{(-3+\tfrac{15}{4}\lg n 3)\,J_1 + \tfrac{15}{4}J_2 - \tfrac{11}{2}J_3\},
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

wo

$$J_1 = \frac{1}{\lambda}\{S(1,\lambda) - S(2,\lambda)\},$$

$$J_2 = \frac{1}{\lambda}\{S(2,\lambda)\lg n 3 - \lambda e^{-2\lambda} - S(-1,\lambda)\,E_i(-3\lambda) + S(1,\lambda)\,E_i(-\lambda)\},$$

$$J_3 = \frac{1}{2}\{1+2\lambda\}\,e^{-2\lambda}.$$

Die Energie E drückt sich durch diese Integrale folgendermaßen aus:

$$\text{I. } E = \min\left\{-\frac{1}{2}z^2 + \frac{5}{2R} + \frac{1}{g}[3(z-1)C_1 - 4C_2 - 2C_3 + 4(z-2)R_1 + 2(z-2)R_2 - 4R_3 - 2R_4]\right\}, \quad (7)$$

$$\text{II. } E = \min\left\{-\frac{1}{2}z^2 + \frac{3}{R} + \frac{1}{g}[3(z-1)C_1 - 6C_2 + 6(z-2)R_1 - 6R_2]\right\}, \quad (8)$$

wo $-\frac{1}{2}$ Atomeinheiten die Grundzustandsenergie eines Wasserstoffatoms bedeutet und

$$g = \int \psi(1)\,\psi(1)\,\mathrm{d}\tau$$

ist.

Die numerische Berechnung ist für beide Fälle [I und II (7) und (8)] durchgeführt. Ihre Ergebnisse werden in einer folgenden Arbeit mitgeteilt.

Eine ausführliche Arbeit über dieses Thema erscheint als meine Kandidatendissertation in der russischen Zeitschrift für physikalische Chemie.

Zum Schluß möchte ich dem Prof. G. Rumer, welcher mir das Thema dieser Abhandlung stellte und dessen wertvolle Ratschläge mir ermöglichten, die Schwierigkeiten der Arbeit zu überwinden, meinen besten Dank aussprechen.

Moskau, Inst. f. Phys. bei der 1. Mosk. Universität und *Tiflis*, Staatsuniversität, Forsch.-Inst. f. Mathem. u. Physik, 31. Mai 1935.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Prädissoziation am $C\,^1\Sigma$-Zustand des CO.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Die Betrachtung des Verlaufs der $C\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$ (Herzberg)-Bandenlinien läßt es mit ziemlicher Gewißheit behaupten, daß mit dem 29. Rotationsniveau des $C\,^1\Sigma$-Zustandes eine plötzliche Intensitätsschwächung in der Linienfolge stattfindet. Wird diese Erscheinung als die Folge einer Kreuzung des $C\,^1\Sigma$-Zustandes mit einer Prädissoziationsgrenze aufgefaßt, so ergibt sich für deren Höhe über dem $X\,^1\Sigma$-Grundzustand des CO-Moleküls 93 520 cm^{-1}. Die Höhe dieser neuen Prädissoziationsgrenze über den schon bekannten beträgt 3900 cm^{-1} = 0,48 Volt. Die Bestrebung, diesen Abstand mit den Termabständen der möglichen Dissoziationsprodukte in Beziehung zu bringen, liefert für die Dissoziationsenergie des CO-Moleküls 8,40 Volt, ein Wert, der auch von der Lage der Konvergenzstellen der $X\,^1\Sigma$-, $A\,^1\Pi$- und $F\,^1\Pi$ (?)-Terme einigermaßen gestützt wird.

In einer vorhergehenden Mitteilung[1]) wurde über Meßergebnisse von $C\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$- (Herzberg-) Banden berichtet. Im Laufe jener Untersuchung konnte in der Auslese und Verfolgung dieser, meistens schwächeren, Bandenlinien in der Fülle der überlagernden fremden Linien eine nicht unwesentliche Hilfe dadurch erreicht werden, daß Spektren verschiedener Lichtquellen, wie langes Geissler-Rohr, Hohlkathode, „Back-box", die das Auftreten verschiedener Bandensysteme verschiedenerweise begünstigen, nebeneinander photographiert erhalten wurden. Es stellte sich z. B. heraus, daß an den — übrigens nicht besonders stark exponierten — Aufnahmen, die mit „Back-box" photographiert wurden, die Herzberg-Bandenlinien leicht bis zu verhältnismäßig hohen Rotationsstufen verfolgbar waren, dagegen verloren sich diese an stärker exponierten Hohlkathodeaufnahmen ziemlich rasch zwischen den überlagernden fremden CO-, CO^+-, CO_2-Bandenlinien. Dieselbe Beobachtung konnte auch betreffend die Ångströmbanden gemacht werden. Ein besonderes Interesse erhielt diese Erscheinung aber, als zufälligerweise festgestellt wurde, daß auch die plötzliche Intensitätsschwächung infolge der Prädissoziation in der Linienfolge der Ångströmbandenlinien[2]) auf den „Back-box"-Aufnahmen nicht so augenscheinlich sei wie z. B. an Hohlkathode- oder Geissler-Rohraufnahmen. Die Schuld

[1]) R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 656, 1935. — [2]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934.

für diesen Effekt scheint nicht so sehr das Magnetfeld selbst, als vielmehr die Art der Entladung im „Back-box" zu tragen. Wie schon berichtet wurde[1]), drückt das Magnetfeld hier die Entladung dicht an die Polflächen an, es mögen sich daher „Druckeffekt"-ähnliche Erscheinungen leicht ausbilden. Daß auch Prädissoziationserscheinungen solchen Effekten unterliegen, ist schon längst bekannt[2]). In dieser Weise erhob sich für die Herzberg-Bandenlinien — die meistens eben an „Back-box"-Aufnahmen verfolgt wurden — die Frage, ob nicht ein etwaiges Auftreten irgendeiner Prädissoziation daselbst der Beobachtung entging? Die Tatsache, daß weder für die Herzberg-Banden, noch für die sogenannten 3 A-Banden, deren oberer Zustand ebenfalls in der Höhe des $C\,^1\Sigma$-Zustandes liegt, Bandenserien außer $v' = 0$ zu beobachten sind, spricht schon selbst für das Vorhandensein einer Prädissoziationsgrenze, die irgendwo in der Höhe vom Betrage der im CO-Spektrum üblichen Vibrationskonstanten, ungefähr um $1600 \sim 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ über dem $C\,^1\Sigma$-Zustand gelagert sein muß.

Als Ergebnis einer erneuten Durchforschung des gesamten Plattenmaterials kann nun mit einer ziemlichen Sicherheit behauptet werden, daß bei dem 29. Rotationsniveau des $C\,^1\Sigma$-Zustandes die Herzberg-Bandenlinien eine plötzliche Intensitätsschwächung erleiden. Eine eindeutige Festlegung der Stelle des Abschwächens ist in diesen Banden wegen der zahlreichen und in den einzelnen Banden an verschiedenen Stellen stattfindenden Störungen ziemlich schwierig. Am günstigsten liegt vielleicht die (0, 4)-Herzberg-Bande, wo der experimentelle Befund etwa der folgende ist:

P (29) noch ziemlich stark,
P (30) überlagert,
P (31) schon geschwächt,
Q (28) noch ziemlich stark,
Q (29) schon geschwächt,
R (27) wahrscheinlich noch stark, Entscheidung wegen der Nähe anderer Linien unmöglich,
R (28) schon ziemlich schwach.

Auf der „Back-box"-Aufnahme erscheint aber Q (29) viel weniger schwächer gegen Q (28) als an der Hohlkathodeaufnahme. An der (0, 1)-Herzberg-Bande läßt sich bestimmt feststellen, daß P (29) noch erheblich stärker als P (30) sei. Auch Q (28) ist viel intensiver als Q (30); leider

[1]) R. Schmid, Phys. Rev. **39**, 539, 1932. — [2]) Siehe z. B. G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 253, 1931.

tritt bei Q (29) eine Störung auf und die R-Linien liegen in dieser Gegend nicht frei. An der (0, 2)-Bande erlaubt die Störung keine übersichtliche Beobachtung; auch an der (0, 3)-Bande muß man die für die nur einigermaßen freiliegenden P-Linien gefundene Beziehung $P(29) > P(30)$ mit einer gewissen Vorsicht betrachten.

Entsprechend der Formel $T(J) = BJ(J+1)$ mit $B = 1{,}9422\,\mathrm{cm}^{-1}$ für den $C\,^1\Sigma$-Zustand ergibt sich die Höhe des letzten, noch ungeschwächten Niveaus für $J = 28$ um $1573{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$, die Höhe des ersten, schon geschwächten Niveaus für $J = 29$ um $1685{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$ über dem nullten Rotationsniveau des $C\,^1\Sigma$-Zustandes.

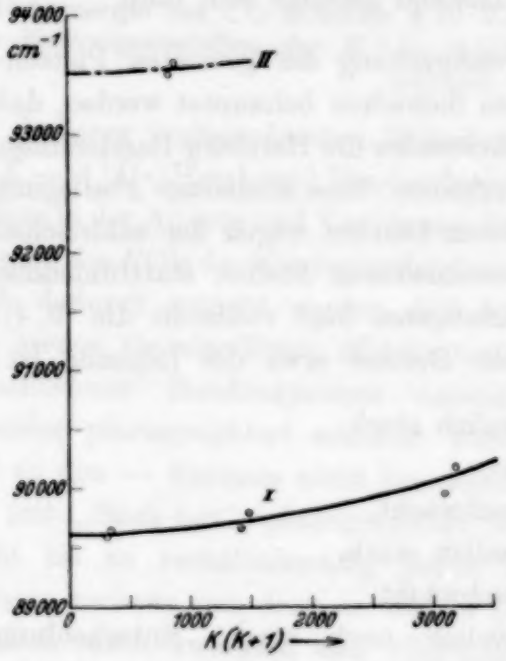


Fig. 1.

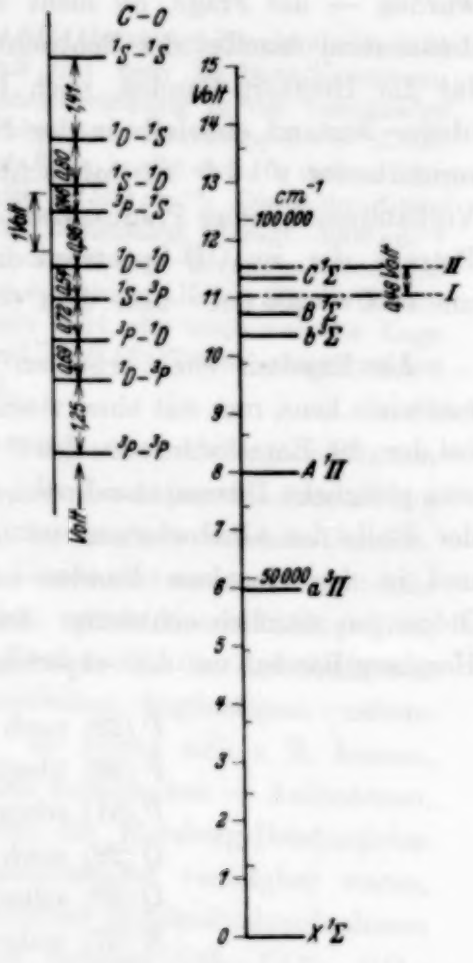


Fig. 2.

Faßt man nun die Intensitätsschwächung als Folge einer Prädissoziation auf, so mag zwischen den oben erhaltenen zwei Grenztermwerten etwa eine ähnliche Kurve in der $T[K(K+1)]$-Bildebene gezeichnet werden, wie sie in einer vorhergehenden Arbeit von Gerö[1]) für die Prädissoziationshöhe als Funktion von $K(K+1)$ angegeben wurde. Dazu ist die Kenntnis des Abstandes zwischen den Nullniveaus der $B\,^1\Sigma$- und $C\,^1\Sigma$-Zustände, die sich

[1]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **95**, 747, 1935.

aus Kombination von entsprechenden Ångström- und Herzberg-Bandenlinien mit gemeinsamem Endzustand und durch Extrapolation auf $J = 0$ der erhaltenen Differenzen zu 5003,1 cm^{-1} berechnen läßt, nötig. Wie Fig. 1 zeigt, weisen die zwei Prädissoziationskurven den gegenseitigen Abstand von ungefähr 3900 cm^{-1}, d. h. ungefähr 0,48 Volt auf.

Die rechte Hälfte der Fig. 2 stellt die Lage einiger CO-Terme mit den zwei Prädissoziationsgrenzen I und II in Volt- und Wellenzahlmaßstab dar. In demselben Maßstab stellt die linke Hälfte die relative Lage der Terme der möglichen Dissoziationsprodukte C + O dar. Versucht man, die Intervalle der C+O-Terme mit den Abständen I und II in Beziehung zu bringen, so bietet sich zuerst das Intervall $^1S\ ^1D - {}^3P\ ^1S$ = 0,46 Volt dar. In diesem Fall ergibt sich für die Höhe des C + O-Grundzustandes $^3P\,^3P$ über dem CO-Grundzustand — die üblicherweise die Dissoziationsenergie des CO-Moleküls genannt wird — der allerdings ziemlich niedrige Wert von 6,90 Volt. Läßt man dagegen den Abstand I—II = 0,48 Volt mit $^1D\,^1D - {}^1S\,^3P$ = 0,54 Volt korrespondieren, so ergibt sich für die Dissoziationsenergie 8,40 Volt. Es sei hier noch bemerkt, daß eben dieser Wert von Coster und Brons[1]) — zwar ohne jede Begründung — als der zur Zeit wahrscheinlichste bezeichnet wird.

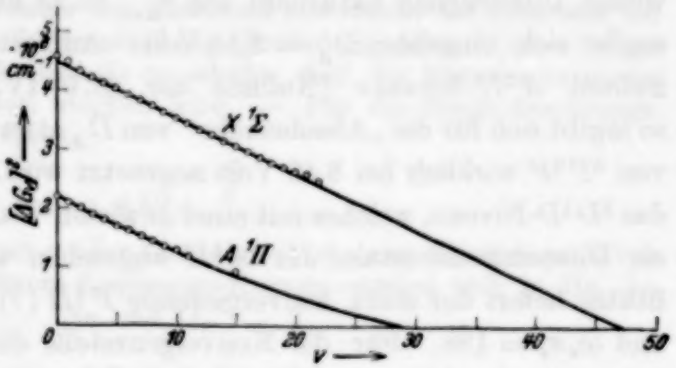


Fig. 3.

Eine Stütze erhält der Wert $D\,(CO) = 8{,}40$ Volt ferner durch die Lagen der Schwingungskonvergenzstellen der $X\,^1\Sigma$- und $A\,^1\Pi$-Terme. Wie Rydberg[2]) angab, läßt sich durch Auftragen der $(\Delta G_v)^2$-Werte — Quadrate der Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schwingungsstufen — als Funktion von v und Extrapolieren auf $(\Delta G_v)^2 = 0$ einer der linearextrapolierten ΔG_v an Genauigkeit überlegene Näherung der Konvergenzstelle erzielen. Während nämlich die lineare Extrapolation zu hohe Werte liefert, ergibt diese Methode nur ein wenig niedrige Werte. Fig. 3 veranschaulicht das Verfahren. Die ΔG-Werte sind aus den Arbeiten von Estey[3]) bzw. von Read[4]) über die IV. Pos. CO-Banden

[1]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934, letzter Satz, S. 648. — [2]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932. — [3]) R. S. Estey, Phys. Rev. **35**, 309, 1930. — [4]) D. N. Read, ebenda **46**, 571, 1934.

entnommen worden. Man sieht, daß die Beobachtungsreihe von $X\,^1\Sigma$ fast linear verläuft und auf $v_{max} = 47$ zielt. Den Wert $\sum_{v=0}^{v_{max}} \Delta G_v$ erhält man auf Grund der Gleichung

$$\Delta G_v = \Delta G_0 \left(1 - \frac{v}{v_{max}}\right)^{1/2}$$

zu $D = {}^2/_3\, \Delta G_0 \cdot v_{max}$; mit $\Delta G_0 = 2142{,}8\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $v_{max} = 47$ ergibt sich für D_X tatsächlich der Wert 8,28 Volt. Die Beobachtungsreihe des $A\,^1\Pi$-Zustandes verläuft zwar nicht so linear, zielt aber doch (mit einer gewissen Unsicherheit natürlich) auf $v_{max} = 29$ hin; mit $\Delta G_0 = 1482{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergibt sich ungefähr $D_A = 3{,}54$ Volt. Addiert man noch die Höhe des nullten $A\,^1\Pi$-Niveaus [Nullinie der (0, 0)-IV. Pos.-CO-Bande] 7,9 Volt, so ergibt sich für die „Absoluthöhe" von D_A etwa 11,53 Volt. Falls die Höhe von $^3P\,^3P$ wirklich bei 8,40 Volt angesetzt wird, findet man bei 11,59 Volt das $^1D\,^1D$-Niveau, welches mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit tatsächlich als Dissoziationszustand für $A\,^1\Pi$ angesehen werden mag. Eine weitere Stütze liefert der stark konvergierende $F\,^1\Pi$ (?)-Zustand[1]) mit $\omega_e = 2112$ und $\omega_e x_e = 198$. Für die Konvergenzstelle dieses Zustandes ergibt sich der (wegen der Kürze der Extrapolation ziemlich als gesichert anzusehende) Wert von 0,55 bis 0,60 Volt. Die Absoluthöhe des F-Zustandes liegt bei etwa 12,30 Volt, so daß für die Absoluthöhe der Konvergenzstelle sich etwa 12,9 Volt ergibt. Fig. 2 zeigt fast genau in dieser Höhe $^1S\,^1D$ an, was als Dissoziationsprodukt für einen vermutlichen $^1\Pi$-Zustand gar nicht schlecht paßt. Wie nun der hier aus verschiedensten, einander nicht widersprechenden, spektroskopischen Daten erhaltene Wert von D (CO) = 8,40 Volt mit möglichen Deutungen der Ergebnisse von Elektronenstoß[2]) und thermischen Methoden vereinbaren läßt, fällt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektralaufnahmen, die im Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken gewonnen worden sind. Die weitere Auswertung erfolgte im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

[1]) W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules, S. 286. — [2]) Siehe z. B. W. W. Lozier, Phys. Rev. **46**, 268, 1934; auch P. Goldfinger, W. Lasareff u. B. Rosen, Nature **135**, 1097, 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Spritzentladung.

Von **Herbert Schnitger** in Dresden.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1935.)

Durch Ausfrieren von Verunreinigungen mit flüssiger Luft und Getterung durch Mg oder Na wird die Lebensdauer der Kathoden und damit die Konstanz der Entladungsbedingungen der Spritzentladung (Entladung ohne Hittorfschen Dunkelraum und ohne Kathodenfall) so erhöht, daß die Untersuchung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit möglich wird. — Für die Strom-Spannungs-Abhängigkeit läßt sich das Gesetz:

$$j = A\,U^2\,e^{-\frac{B}{U}}$$

für H_2 und N_2 bei 0,05 Tor mit großer Genauigkeit in einem Strombereich von 1 : 89 schreiben. Ähnliche Strom-Spannungs-Kurven ergeben sich in He, Ar, Ne und O_2.

Nach Güntherschulze und Fricke[1]) gelingt es, eine neue Art von Gasentladungen zu erhalten, wenn man als Kathode einen Halbleiter verwendet, der mit einer geeigneten Schicht eines isolierenden Materials (z. B. Al_2O_3) [2]) versehen ist. Die Entladung ist durch ihre geringe Spannung bei hohen Stromdichten (z. B. 70 Volt bei 0,5 mA/cm²) und das Fehlen vom Hittorfschen Dunkelraum und Kathodenfall charakterisiert. Die Elektronen treten aus der Kathode oder zum mindesten aus der unmittelbaren Umgebung der Kathode mit Geschwindigkeiten aus, die mindestens zur Ionisation ausreichen; von dieser Eigenschaft rührt die Bezeichnung Spritzentladung her[3]). In den bisherigen Untersuchungen fehlen Messungen der Strom-Spannungs-Abhängigkeit. Der Grund dafür liegt in der bisher nur äußerst geringen Konstanz der Entladungsbedingungen, da erstens die Brennspannung stetig mit der Entladungsdauer stieg [im günstigsten Fall war bei 1 mA/cm² U in 43 Stunden von 50 auf 150 Volt gestiegen[3])], und zweitens war die Spannung stark von der vorher vorhandenen Belastung abhängig. Güntherschulze und Fricke beschränkten sich daher auf die qualitative Angabe, daß die Stromstärke weitgehend gesteigert werden kann, ohne daß die Spannung zunimmt[1]).

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Fricke, ZS. f. Phys. **86**, 463, 1933. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Fricke, ebenda **86**, 821, 1933. — [3]) H. Fricke, ebenda **92**, 728, 1934.

Zur Auffindung einer Strom-Spannungs-Abhängigkeit muß man daher zuerst die Entladungsbedingungen weitgehendst konstant und reproduzierbar gestalten. Das wurde im folgenden bis zu einem brauchbaren Grade durch zwei Mittel erreicht:

1. Große Reinheit der Gase durch Ausfrieren mit flüssiger Luft und Getterung mit Na und Mg.

2. Verwendung von niedrigohmigen Ocelit-Halbleitern als Kathoden, ohne zusätzliche Aufbringung einer Schicht.

Durch 2. wird erstens der Spannungsabfall im Halbleiter vernachlässigbar klein und zweitens fällt die Unsicherheit, die mit dem Aufbringen einer Schicht verbunden ist, fort. Im Ocelit sind genügend isolierende Teilchen

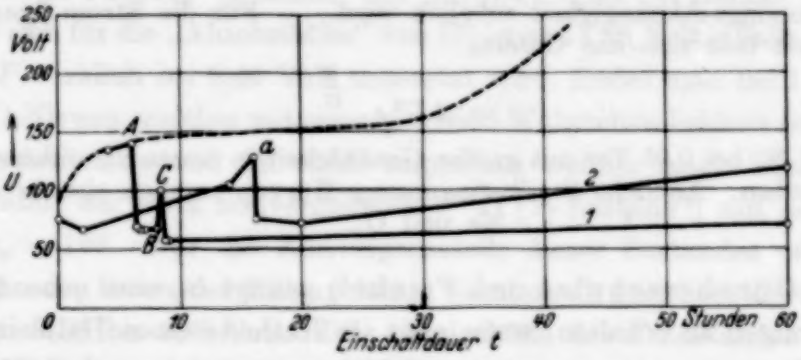


Fig. 1.
Beeinflussung der Lebensdauerkurven der Spritzentladung durch Reinigung des Füllgases.
1. Ocelit 50 Ohm + Kaliumsilikat, H_2 0,3 Tor; $j = 0{,}5$ mA/cm².
2. Ocelit 100 Ohm Ne 0,3 Tor; $j = 1$ mA/cm².

(vor allem von Al_2O_3) gleichmäßig verteilt vorhanden; man kann so den ursprünglichen Zustand durch Abkratzen der benutzten Oberfläche wieder herstellen.

Bisher hatte man auf einen großen Reinheitsgrad der Gase verzichtet, da die Spritzentladung in allen Gasen gleichmäßig vorhanden war und geringe Verunreinigungen (z. B. von Hg) wegen Erhöhung der Leuchtwirkungen erwünscht waren. Folgende zwei Versuche, die in Fig. 1 in Form von Lebensdauerkurven (Brennspannung in Abhängigkeit von der Einschaltdauer) dargestellt sind, zeigen den großen Einfluß der Reinheit der Gase.

Versuch I. H_2, $p = 0{,}3$ Tor; Kathode: Ocelit 50 Ohm + Kaliumsilikat als Schicht, $F = 25$ cm², $j = 0{,}5$ mA/cm²; Trocknung im Rezipienten durch P_2O_5, keine Falle mit flüssiger Luft. Unter diesen, den Versuchen von Fricke analogen Bedingungen, war die Spannung nach 4 Stunden auf 135 Volt gestiegen und stieg in 2 Stunden weiter auf 140 Volt (Kurve 1). Nach den Untersuchungen von Fricke wäre der in Fig. 1 gestrichelt ein-

gezeichnete Verlauf zu erwarten. Bei *A* wurde die Entladung unterbrochen und vor den Rezipienten eine Falle mit flüssiger Luft gebracht. Als nach 48 Stunden die Entladung wieder eingeschaltet wurde, fiel die Spannung sehr schnell auf 67 Volt, anstatt weiter zu steigen. Bei *B* wurde die flüssige Luft wieder entfernt, die Spannung stieg schnell auf 100 Volt. Bei *C* wurde ausgeschaltet, ausgepumpt und frischer Wasserstoff über flüssige Luft zugeleitet. Beim Wiedereinschalten fiel *U* auf 57 Volt. Eine folgende Dauereinschaltung von 51 Stunden ließ *U* auf 70 Volt steigen.

Versuch II. Ne, $p = 0{,}3$ Tor; Kathode: Ocelit 100 Ohm, keine besondere Schicht, $j = 1$ mA/cm², dauernd Falle mit flüssiger Luft. Vor Beginn des Versuchs war durch thermische Verdampfung ein kleiner Na-Spiegel erzeugt worden. Gemäß Kurve 2 der Fig. 1 war die Brennspannung nach 16 Stunden nach anfänglichem Sinken auf 128 Volt gestiegen, die Getterung schien nicht genügend intensiv zu sein. Nach nochmaligem Evakuieren wurde ein neuer, sehr großer Na-Spiegel erzeugt. In dem jetzt anscheinend sehr viel sauberen frischen Ne sank *U* nach dem Einschalten schnell auf 76 Volt. Nach insgesamt 62 Brennstunden war *U* erst auf 118 Volt gestiegen, während die von Fricke in Ne erreichte gesamte Lebensdauer nur 11 Stunden betrug.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, daß die Veränderungen, die zu einer Zerstörung der aktiven Schicht führten, wenigstens teilweise rückgängig gemacht werden können; die Zerstörung scheint also nicht hauptsächlich darauf zu beruhen, daß ein Teil der isolierenden Körner die Kathode verläßt, was als Zerplatzen der Teilchen gedeutet wurde[1]). Ein geringes Ansteigen der Brennspannung mit der Einschaltdauer ist auch bei den hier erreichten Reinheitsgraden immer vorhanden geblieben. Da aber bei der Kompliziertheit der Spritzentladung die Unsicherheit bei den Messungen noch ziemlich groß ist und insbesondere die verwendeten Kathoden keine physikalisch, sondern im Höchstfalle nur technisch definierte Körper darstellen, wurde die erreichte Konstanz für die auszuführenden Strom-Spannungs-Messungen vorerst als befriedigend angesehen.

Die Strom-Spannungs-Messungen wurden unter den folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt:

Entladungsgefäß: Rezipient 25 cm Durchmesser, 30 cm Höhe. Fett für Hähne und Drehschliff: Apiezon. Anode: Eisenplatte 5 cm Durchmesser, in der Höhe durch einen Drehschliff verstellbar. Kathode: Ocelit ohne besondere Schicht, 2 cm Durchmesser, aus einer Scheibe von 6 cm Durchmesser

[1]) H. Fricke, ZS. f. Phys. **92**, 728, 1934.

ausgesägt, die von der Herstellerfirma Conradty[1]) durch die Angabe des Widerstandes 100 Ohm bei 10 Volt definiert ist. Seitliche Abdeckung der Kathode durch einen eng passenden Glasring. Wirksame Fläche F der Kathode: π cm^2. Die Anode wurde bei den verschiedenen Drucken der Kathode immer so weit genähert, daß die Anodenglimmhaut verschwand. Gase: He, Ar, Ne, spektral rein von der Firma J. G. Farbenindustrie Frankfurt/M.-Griesheim[2]); H_2, O_2 elektrolytisch erzeugt, über H_2SO_4 und P_2O_5 zugeführt, N_2 aus NaN_3 entwickelt. Vor dem Rezipienten befand sich eine Falle mit flüssiger Luft. Als Getter in den Edelgasen wurde Mg benutzt, das durch eine dauernd an einer Mg-Kathode brennende, hochanomale Glimmentladung niedergeschlagen wurde[3]). Durch ein von oben in den Rezipienten hineinragendes Glasrohr mit flüssiger Luft konnten Verunreinigungen noch intensiver ausgefroren werden.

Fig. 2 zeigt das Ergebnis der Strom-Spannungs-Messungen in Wasserstoff. U ist über die Stromdichte j aufgetragen. Kurve 1 ist bei 0,05 Tor gemessen, Kurve 2 bei 0,2 Tor. Durch Änderung von Gasart, Gasdruck und Einschaltdauer wird der Charakter des Kurvenverlaufs nicht wesentlich beeinflußt, dagegen verschieben sich die absoluten Werte zum Teil beträchtlich. Da der erreichbare Reinheitsgrad in allen Gasen verschieden ist und sein Einfluß auch bei verschiedenen Drucken verschieden zur Geltung kommt, sind quantitative Abhängigkeiten für diese Parameter vorläufig nicht genügend genau zu messen. Kurve 2 zeigt, wie gut sich zwei Meßreihen decken: Die Kreuze gelten für eine schnell durchgeführte Messung mit steigendem Strom, die Punkte für eine mit fallendem Strom. Die Abweichungen sind nur gering. In anderen Gasen ist die Übereinstimmung aber nicht so gut; die Differenz der Spannungen bei gleicher Stromdichte kann bis zu 10% betragen. Die für einen gegebenen Strom abgelesene Spannung ergibt sich dabei verschieden, je nachdem vorher die Stromdichte höher oder niedriger war. Es wurde dafür zunächst eine Temperaturabhängigkeit vermutet, und ein in einem Thermostaten ausgeführter Versuch ergab, daß in H_2 von 0,5 Tor die Stromdichte bei gleicher Spannung auf den dreifachen Wert stieg, wenn die Temperatur von 20 auf 320° C erhöht wurde. Für genauere Messungen reichte die Reproduzierbarkeit nicht aus. Um den Temperatureinfluß möglichst auszuschalten, wurden für eine Meßreihe nur wenig Punkte aufgenommen und diese sehr schnell hintereinander gemessen, nachdem die Kathode sich vorher in $^1/_2$ Stunde bei dem kleinsten Strom auf

[1]) Der Firma Conradty, Nürnberg, sei an dieser Stelle für die Überlassung der Ocelitscheiben gedankt. — [2]) Für die kostenlose Überlassung sei der Firma hiermit gedankt. — [3]) Siehe F. Keller, ZS. f. Phys., erscheint demnächst.

die zugehörige Temperatur eingestellt hatte. In Anlehnung an die Versuchsergebnisse von Güntherschulze und Betz über die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken[1]) kann man die Trägheit der Stromänderung gegenüber Spannungsänderungen auch durch Raumladungen in der Isolierschicht erklären, die sich nur langsam ausgleichen können.

Trotz der Unsicherheiten in der Messung gestatten die U, i-Kurven der Fig. 2 die Aussage, daß sich diese Kurven mit fallendem Druck nach

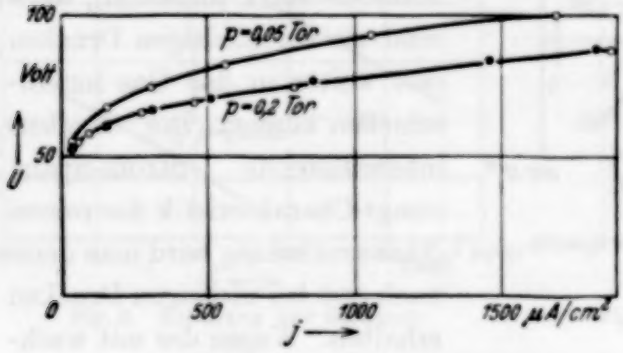


Fig. 2. U, i-Kurven in H_2 bei verschiedenem Druck.

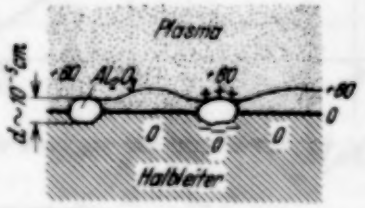


Fig. 3. Schematisches Bild der Potentialverteilung vor der Kathode.

höheren Spannungen verschieben. Das ist auch theoretisch zu erwarten, da der Teil der Kathodenoberfläche, der nicht von isolierenden Körnern bedeckt ist, als Sonde wirkt, die um die volle Spritzentladungsspannung gegen das Plasma negativ aufgeladen ist. Das schematische Bild der Fig. 3 gibt roh die Potentialverteilung wieder. Der Spannungsabfall längs der isolierenden Teilchen zwängt dem Plasma das positive Potential gegen die Halbleiteroberfläche auf. Das beweist auch ein Langmuirscher Dunkelraum, der bei niedrigen Drucken beobachtbar wird und dessen Dicke mit abnehmender Entladungsstromdichte bis zu 3 mm steigen kann.

Dafür zwei Beispiele:

1. N_2, 0,05 Tor, $U = 84$ Volt, $j = 200$ μA/cm², Dunkelraumdicke $d = 0{,}15$ cm.
2. H_2, 0,3 Tor, $U = 72$ Volt, $j = 50$ μA/cm², $d = 0{,}05$ cm.

Eine Beobachtung der Kathode bei brennender Entladung mit einem Mikroskop von 100facher Vergrößerung zeigte deutlich das Ansetzen von nadelförmigen Einzelentladungen an hellen, bläulich leuchtenden Punkten, deren Durchmesser sicher kleiner als 10^{-4} cm war. Da der Abstand zweier Ansatzpunkte größenordnungmäßig 10^{-3} cm betrug, bedeckt die reine Spritzentladung eine Fläche, die sicher höchstens 1 % der Gesamtfläche aus-

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

machte. Man kann daher für die als Sonde wirksame Fläche die ganze Oberfläche ansetzen. Mit höherem Druck wird der Dunkelraum schnell kleiner, also der Sonden-Stromanteil schnell größer. Das ist zu erwarten, da bei großer Gasdichte die herausspritzenden schnellen Elektronen ganz dicht vor der Kathode stark ionisieren, während sie bei niedrigen Drucken erst weiter in das Gas hineinschießen können. Die vor allem interessierende Strom-Spannungs-Charakteristik der reinen Spritzentladung wird man demnach erst bei niedrigen Drucken erhalten. Wegen des mit wachsender freier Weglänge steigenden Einflusses der Gefäßwände auf den Anteil der reinen Gasentladung wurde mit dem Druck nicht unter 0,05 Tor heruntergegangen.

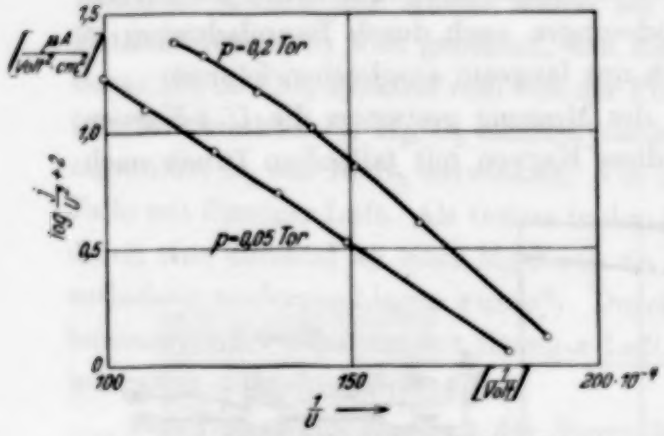


Fig. 4. U, i-Kurven für H_2 nach dem Gesetz $j = A\,U^2\,e^{-\frac{B}{U}}$ aufgetragen.

Es gelingt, die in Fig. 2 für H_2 dargestellten U, i-Kurven in eine mathematische Form zu kleiden, wenn man das Gesetz $j = A\,U^2\,e^{-\frac{B}{U}}$ vermutet und dementsprechend $\log \frac{i}{u^2}$ über $\frac{1}{u}$ aufträgt, wobei man bei Erfüllung des Gesetzes eine Gerade erhalten muß. In Tabelle 1 ist die Umrechnung angegeben und in Fig. 4 ist das Ergebnis dargestellt.

Tabelle 1.

p Tor	U Volt	i μA	j μA/cm²	$\log j/U^2$	$1/U$
0,05	55,0	110	35,0	$0{,}064^{-2}$	$182 \cdot 10^{-4}$
	67,3	480	153	0,529	149
	74,2	950	301	0,738	135
	82,3	1750	557	0,915	122
	92,5	3300	1050	1,090	108
	100,5	5300	1690	1,224	99,4
0,2	52,6	115	36,6	$0{,}122^{-2}$	$190 \cdot 10^{-4}$
	60,9	470	150	0,607	164
	66,1	975	311	0,853	151
	70,5	1600	509	1,012	142
	76,5	2700	860	1,168	131
	83,5	4600	1460	1,322	120
	87,5	5750	1830	1,379	114

Man sieht, daß das vermutete Gesetz für den höheren Druck nur schlecht gilt, während es für $p = 0{,}05$ Tor mit befriedigender Genauigkeit in einem Strombereich von 1 : 48 erfüllt wird. Befriedigend genau ist das Gesetz noch in N_2 von 0,05 Tor erfüllt, wie Kurve 1 der Fig. 5 zeigt, während

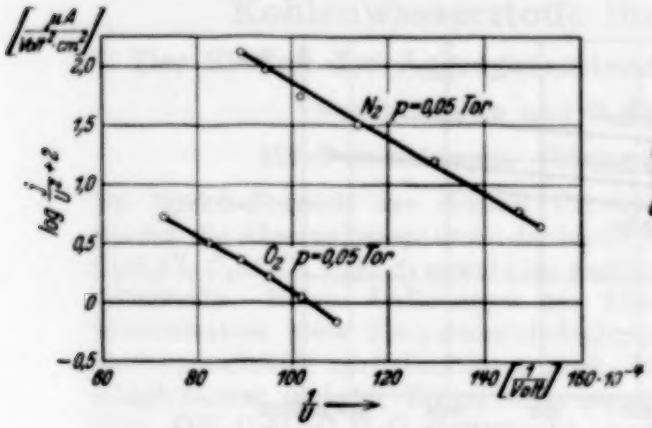


Fig. 5. Erfüllung des Gesetzes $j = A\,U^2\,e^{-\frac{B}{U}}$ in N_2 und O_2.

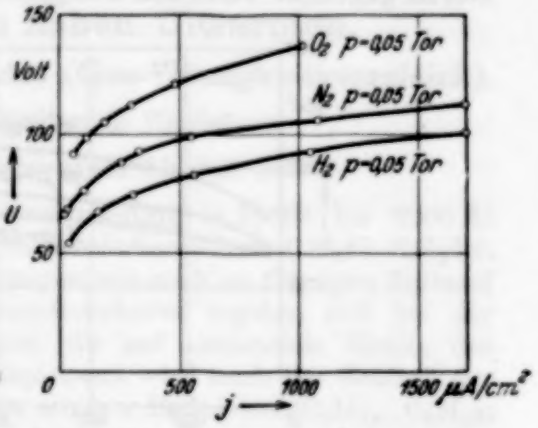


Fig. 6. U, i-Kurven in Molekülgasen.

bei O_2 (Fig. 5, Kurve 2) von 0,05 Tor eine deutliche, gesetzmäßige Abweichung von der Geraden zu erkennen ist, die wahrscheinlich auf die sehr geringe Konstanz der Entladungsbedingungen in Sauerstoff zurückzuführen ist, wie sie schon von Fricke beobachtet wurde.

Das gefundene Gesetz: $j = A\,U^2\,e^{-\frac{B}{U}}$ gleicht dem Gesetz für die Ablösung von Elektronen durch hohe Feldstärken:

$$j = A\,E^2\,e^{-\frac{B}{E}}.$$

Rechnet man in der Theorie von Güntherschulze[1]) mit einer mittleren, konstanten Korngröße der isolierenden Teilchen, dann würde die Feldstärke in den Körnern linear mit der Spannung steigen. Da diese Feldstärke auch in unmittelbarer Umgebung der Körner angenähert gelten muß, also auch an der Oberfläche des Halbleiters am Rande der Berührungslinie der einzelnen Körnchen, und da die Feldstärken in der Größenordnung von 10^6 Volt/cm liegen, kann man vermuten, daß wenigstens ein Teil des Spritzentladungsstromes durch Autoelektronen gedeckt wird. Da die mitgeteilten Verzögerungserscheinungen auf Raumladungen im Isolator hinweisen, kann man sich auch vorstellen, daß der gesamte Elektronenstrom an der Grenze Halbleiter–Isolator durch hohe Feldstärken abgelöst wird, und daß der

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **86**, 778, 1933.

Isolator dann für Elektronen so hoher Geschwindigkeit nach v. Hippel keinen Widerstand mehr bildet.

Zur Vervollständigung sind in Fig. 6 und 7 die U, i-Kurven in natürlicher Darstellung für die Molekülgase H_2, N_2, O_2 und für die Edelgase He, Ne, Ar gegeben. Da in den Edelgasen nur bei Drucken über 0,2 Tor gearbeitet

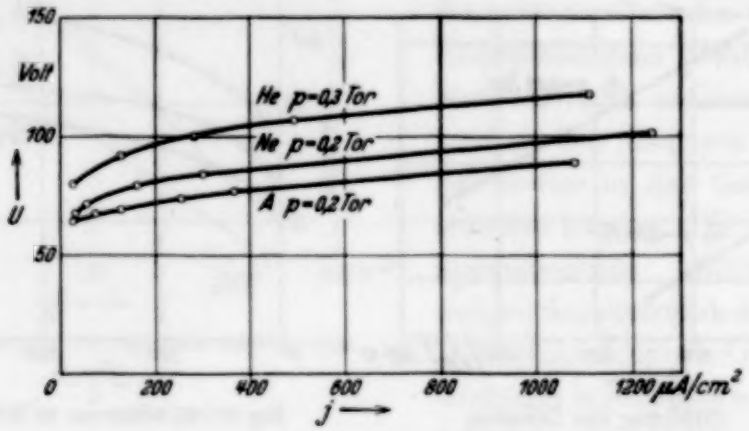


Fig. 7. U, i-Kurven in Edelgasen.

wurde, konnten die Kurven nicht für den reinen Spritzentladungsstrom ausgewertet werden. Eine Wiederholung der Messungen bei niederen Drucken dürfte aber kaum zu neuen Gesichtspunkten führen und wurde daher nicht ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Durch Steigerung des Reinheitsgrades der Gase wurde die Lebensdauer der Spritzentladungskathoden wesentlich erhöht.

2. Die zur Erhöhung der Spannung führenden Zerstörungen an den Spritzentladungskathoden sind während der Entladung wenigstens zum Teil rückgängig zu machen.

3. Ein bei Drucken von 0,05 Tor beobachtbarer Langmuirscher Dunkelraum deutet darauf hin, daß der Teil der Kathodenoberfläche, der nicht von Körnern bedeckt ist, als Sonde wirkt.

4. Die an Ocelit-Kathoden aus 100 Ohm-Scheiben erhaltenen Strom-Spannungskurven lassen sich in H_2 und N_2 durch das Gesetz: $i = A\,U^2\,e^{-\frac{B}{U}}$ darstellen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze für sein jederzeit förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

(Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Absorptionsuntersuchungen einfacher, substituierter Kohlenwasserstoffe im nahen Ultraroten.

I. Der Einfluß des Aggregatzustandes (Gas-Flüssigkeitsvergleich).

Von **R. Mecke** und **O. Vierling** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1935.)

Im Spektralbereich der dritten CH-Oberschwingung (λ 10000 bis 8000 Å) werden die Absorptionsspektren der leicht kondensierbaren Gase CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl, C_2H_3Cl, C_2H_4O sowohl im gasförmigen wie auch im flüssigen Zustand untersucht. Neben Änderungen der Absorptionskurve ergeben sich bei der Kondensation stets Frequenzerniedrigungen, die auf anziehende Kräfte der Nachbarmoleküle zurückzuführen sind. Ergänzend wird auch der Einfluß des Ringschlusses und der Ringerweiterung an einigen Beispielen (C_6H_{14}, C_6H_{12}, $C_6H_{11}OH$, C_6H_6, $C_4H_8O_2$) untersucht. Auch hier treten Frequenzerniedrigungen auf.

Im Verlaufe einer längeren Untersuchungsreihe über die Absorption einfacher Kohlenwasserstoffe im nahen Ultraroten hat es sich als notwendig erwiesen, bei einer Anzahl von Substanzen den gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand miteinander zu vergleichen.

1. Derartige Vergleiche wurden bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt. Arbeiten auf ultrarotspektroskopischem Gebiet liegen vor von Ångström[1]), der mit einem Prismenspektrographen geringer Dispersion die Absorption von Wasser und Wasserdampf und in einer späteren Arbeit[2]) von Äther, Benzol und Chloroform im gasförmigen und flüssigen Zustand untersucht hat. Weitere Messungen an Äther und Ätherdampf sind von Coblentz[3]), an Wasser und Wasserdampf von Paschen[4]) ausgeführt worden. Mit einem Quarzspektrographen, der im Gebiet zwischen 1 und 3 μ etwa die 14fache Dispersion der von Ångström verwendeten aufwies, ein Wert, der sich jedoch keineswegs mit dem eines Konkavgitters, wie wir es verwandten, messen kann, untersuchte Dreisch[5]) in diesem Gebiet die Gas- und Flüssigkeitsabsorptionen von Wasser, Benzol und Chloroform. Er fand für Benzol und Chloroform kleine unregelmäßige Verlagerungen der Banden wechselnden Vorzeichens, die vielleicht noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen, beim Wasser wesentliche, mit steigender Wellenlänge

[1]) K. Ångström, Wied. Ann. **39**, 267, 1890. — [2]) K. Ångström, Phys. Rev. **1**, 597, 1892. — [3]) W. W. Coblentz, Invest. of infrared spectra. S. 49. Washington 1908. — [4]) F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 1, 1894; **53**, 334, 1894. — [5]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.

zunehmende Verschiebungen nach längeren Wellen beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit. Eine Fortführung dieser Arbeit von Dreisch stellen die Untersuchungen von Stansfeld[1]) an Äthylalkohol, Essigsäure, Äthyläther und Nitrobenzol im Gebiet zwischen 1 und 2,8 μ dar, bei denen *lang*wellige Verschiebungen der Banden des flüssigen Zustandes gegenüber denen des Gaszustandes beobachtet wurden. Bei einigen wenigen Schwingungen der zyklischen Verbindung wurden dagegen kurzwellige Verschiebungen festgestellt. Ein klares Bild über den Einfluß des Aggregatzustandes läßt sich aus all diesen Untersuchungen, die sämtlich mit einer keineswegs ausreichenden Dispersion des Spektralapparates ausgeführt worden sind, aber nicht machen. Mit besseren Hilfsmitteln werden dann gasförmiges, in Wasser und anderen Lösungsmitteln gelöstes sowie verflüssigtes Ammoniak von Gude[2]) im Sichtbaren, gasförmiger und flüssiger Blausäure von Brackett und Liddel[3]) im Gebiet < 2 μ untereinander verglichen. In beiden Fällen ergaben sich gegen den Gaszustand ebenfalls Verlagerungen der Flüssigkeitsbanden nach *größeren* Wellenlängen, beim Ammoniak auch noch abhängig vom Lösungsmittel und von der Konzentration, derart, daß die Bande des reinen verflüssigten Ammoniaks die größte Verschiebung aufweist. Gude schreibt diese Verschiebungen der Bindungslockerung durch die Wechselwirkung benachbarter Moleküle zu, wie diese durch Fredenhagen[4]) in seinen Arbeiten zur Lösungstheorie vertreten wird. Auch Chlorwasserstoff weist, wie Hettner[5]) kürzlich angibt, im flüssigen Aggregatzustand langwelligere Absorption auf als im Gaszustand.

Die ramanspektroskopischen Gas-Flüssigkeitsvergleiche sind durch Kohlrausch[6]) in seinem Buch „Der Smekal-Raman-Effekt" zusammentassend dargestellt.

Wir haben nun in der vorliegenden Arbeit die Gas- und Flüssigkeitsabsorptionen der dritten CH-Oberschwingung einiger leicht kondensierbarer Kohlenwasserstoffderivate untersucht und die gefundenen Frequenzverschiebungen zusammen mit einer Reihe bereits vorliegender Werte aus ultrarot- und ramanspektroskopischen Messungen mit anderen physikalischen Größen der Moleküle verglichen. Ebenso untersuchten wir in einigen Fällen den Einfluß der Ringbindung und Ringerweiterung.

---

[1]) Bl. Stansfeld, ZS. f. Phys. **74**, 466, 1932. — [2]) H. Gude, Dissertation 1931 (Roßteuscher, Koburg) und A. Jung u. H. Gude, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 380, 1932. — [3]) F. S. Brackett u. U. Liddel, Smiths. Miscell. Coll. **85**, 5, 1931. — [4]) K. Fredenhagen, ZS. f. phys. Chem. (A) **151**, 321, 1931. — [5]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **89**, 234, 1934. — [6]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie. XII. S. 126. Berlin, Springer, 1931.

Die von uns untersuchten Substanzen sind:

Tabelle 1.

Substanz	Formel	Kp. °C	Spezifisches Gewicht ϱ	M/ϱ
Chlormethyl . .	CH_3Cl	— 24	0,952	53,1
Brommethyl . .	CH_3Br	+ 4,5	1,732	54,8
Chloräthyl . . .	C_2H_5Cl	+ 13	0,921	70,0
Vinylchlorid . .	C_2H_3Cl	— 18	—	—
Äthylenoxyd . .	C_2H_4O	+ 13,5	0,896	49,1
Hexan	C_6H_{14}	+ 69	0,660	130
Cyclohexan . .	C_6H_{12}	+ 81	0,778	108
Cyclohexanol . .	$C_6H_{11}OH$	+ 160	0,947	105,5
Benzol	C_6H_6	+ 80,4	0,873	89
Dioxan	$C_4H_8O_2$	+ 102	1,048	84

2. Die zur Aufnahme der Absorptionsspektren verwendete Apparatur[1]) bestand für die Gasaufnahmen aus einem 20 m langen Absorptionsrohr, bei dem zudem noch Drucke bis zu 5 at Ü. verwandt werden konnten, und einem 15 cm langen Druckrohr aus Eisen, in dem die kondensierten Substanzen untersucht wurden. Letzteres war auf 10 at Ü. geprüft. Als Lichtquelle diente uns eine Wolframpunktlampe (55 Volt, 7,5 Amp.), deren Intensitätsmaximum bei etwa 1,3 μ liegt. Der optische Teil war so angeordnet, daß die Gas- und Flüssigkeitsapparatur abwechselungsweise nebeneinander betrieben werden konnte. Beim Spektrographen handelte es sich um ein 3 m-Konkavgitter, dessen Aufstellung an anderer Stelle[2]) ausführlich beschrieben ist. Photographiert wurde mit Infrarotplatten der Agfa Rapid Max. 855 und Rapid Max. 950, die zur Empfindlichkeitssteigerung kurz vor der Aufnahme mit Ammoniak hypersensibilisiert wurden. Entwickelt wurde mit dem gebräuchlichen Metol-Hydrochinon-Entwickler 1 : 3. Die Belichtungszeiten betrugen bei den Flüssigkeitsaufnahmen, bei denen durch das Fehlen von Feinstruktur in den Absorptionsbanden verhältnismäßig große Spaltbreiten (150 μ) angewandt werden konnten, 10 Minuten für Platten Max. 855, 45 Minuten für Platten Max. 950. Die Gasaufnahmen erforderten bei Spaltbreiten zwischen 20 und 50 μ Belichtungszeiten von $^1/_2$ bis 2 Stunden für Platten Max. 855, bis zu 24 Stunden für Platten Max. 950. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte durch Registrieren mit dem lichtelektrischen Photometer der Firma Zeiss, Jena, und Ausmessen mit dem Maßstab. Festgelegt wurden die Hauptmaxima der Absorption. Aussagen über die Stärke der

[1]) Die Apparatur war im physikalischen Laboratorium Dr. Hochheim der I. G. Farbenindustrie A.-G. Oppau aufgestellt. Wir sind hier Herrn Geh. Prof. Dr. Bosch und Herrn Dr. Hochheim zu großem Dank verpflichtet. — [2]) O. Vierling, Dissertation Heidelberg 1934.

Absorption können aus diesen Messungen noch nicht gemacht werden, doch scheinen die Gase, wenn man auf äquivalente Flüssigkeitsschichten umrechnet, etwas stärker zu absorbieren als die Flüssigkeiten[1]). Entsprechende Versuche sind im Gange.

Tabelle 2. XH-Oberschwingungen.

Substanz	Zustand	Frequenz cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^3$
CH_3Cl	gasförmig	11 265	(7)	(0,6)
	flüssig	11 258		
CH_3Br	gasförmig	11 343	37	3,2
	flüssig	11 306		
C_2H_5Cl	gasförmig	11 126	33	3
	flüssig	11 093		
C_2H_3Cl	gasförmig	11 576	39	3,3
	flüssig	11 537		
C_2H_4O	gasförmig	11 318	22	2
	flüssig	11 296		
H_2O	gasförmig	13 830	530	38
	flüssig	13 300		
NH_3	gasförmig	15 442	192	12,5
	flüssig	15 250		
HCN	gasförmig	12 636	136	10
	flüssig	12 500		
C_5H_{12}	gestr.	10 975		
C_6H_{14}	gestr.	10 952	251	2,3
C_6H_{12}	ringf.	10 701	86	7,9
$C_6H_{11}OH$	ringf.	10 866		
C_4H_6	gestr.	11 545	109	9,5
C_6H_6	ringf.	11 436		
C_2H_4O	Dreir.	11 296	247	22
$C_4H_8O_2$	Sechsr.	11 049		

3. Die Ergebnisse unserer eigenen Messungen finden sich in Tabelle 2 und den Fig. 1a bis e zusammengestellt. Ergänzend fügen wir in Tabelle 2 noch Wasser[2]), Ammoniak[3]) und Blausäure[4]) hinzu, die nicht von uns untersucht sind.

[1]) Die prinzipielle Schwierigkeit eines Intensitätsvergleichs liegt in der Verschiedenheit der Struktur der Absorptionsbanden. — [2]) Die Werte für Wasser sind entnommen: Mecke, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik, da wir die Bande des flüssigen Wassers 0,75 μ trotz 50 cm Schicht nur sehr schwach und dazu stark verbreitert erhielten, so daß eine Auswertung nicht möglich war. — [3]) H. Gude, Dissertation 1931 (Roßteuscher, Koburg). — [4]) F. S. Brackett u. U. Liddel, Smiths. Miscell. Coll. **85**, 5, 1931.

Die Verlagerungen der Flüssigkeitsbanden gegen die entsprechenden der Gase erfolgen bei allen angeführten Substanzen in der gleichen Richtung, nämlich nach größeren Wellenlängen, doch sind die Absolutbeträge stark verschieden. In der genauen zahlenmäßigen Angabe dieser Verschiebungen liegt die prinzipielle Schwierigkeit eines Gas-Flüssigkeitsvergleichs, weil in den Fällen, in denen die Gasabsorptionen Feinstruktur aufweisen, eine Festlegung des Absorptionsmaximums oft nur schwer oder auch gar nicht möglich ist. Wir haben in solchen Fällen die intensivste Linie der Bandenmitte als Maximum angegeben. Die stärkste Verlagerung weist Wasser mit ~ 500 Wellenzahlen auf, dann folgt Ammoniak mit 190 cm^{-1} und Blausäure mit 140 cm^{-1}. Bei den Kohlenwasserstoffderivaten sind sie bedeutend kleiner, weichen aber auch unter sich zum Teil noch beträchtlich ab. Etwa den gleichen Betrag weisen Vinylchlorid mit 39, Brommethyl mit 37 und Chloräthyl mit 33 cm^{-1} auf. Äthylenoxyd dagegen verschiebt nur um 22 cm^{-1}. Beim Chlormethyl liegt die angegebene Abweichung von ~ 7 cm^{-1} innerhalb der Fehlergrenzen. Noch deutlicher treten die Unterschiede zutage, wenn man nicht die Frequenzverschiebungen $\Delta\nu$ selbst, sondern die relativen Frequenzänderungen $\Delta\nu/\nu$ angibt (Tabelle 2, Spalte 6).

Der Übergang vom einen in den anderen Aggregatzustand bewirkt außer dieser Bandenverlagerung Änderungen in der *Form* der Absorptionskurve, denn neben dem selbstverständlichen Verschwinden der Feinstruktur in der Flüssigkeit treten meist noch Verbreiterungen der Absorptionsbanden im flüssigen Zustand und Änderungen der Absorptionsstärke auf.

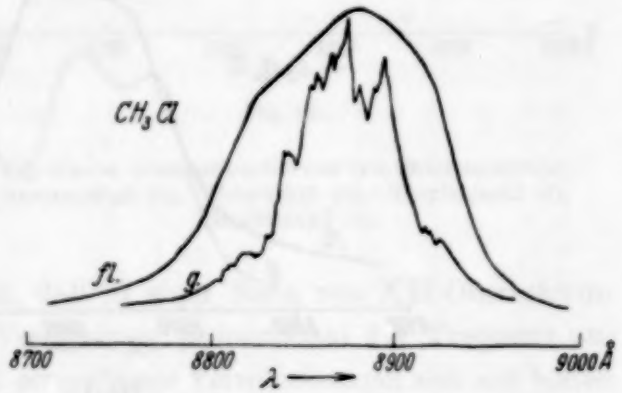


Fig. 1a.

Chlormethyl (Fig. 1a) besitzt z. B. in der Gasabsorption neben einer Menge unscharfer Linien zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima bei λ 8874 und 8895 Å. Die Flüssigkeit absorbiert als kontinuierliches Band ohne Feinstruktur, doch treten in der Registrierkurve, wenn auch nur andeutungsweise, wie beim Gas zwei Maxima auf. Zudem erfährt die Bande in Flüssigkeit eine wesentliche Verbreiterung, wie sie schon von Paschen[1]) beim Wasser festgestellt wurde.

[1]) P. Paschen, Wied. Ann. **51**, 1, 1894; **53**, 334, 1894.

Ganz analog verhält sich *Brommethyl* (Fig. 1b), das genau wie das Chlormethyl im Gaszustand neben der Linienfeinstruktur zwei scharfe Maxima bei λ 8813 und 8845 Å zeigt, die im flüssigen Zustand verwaschen

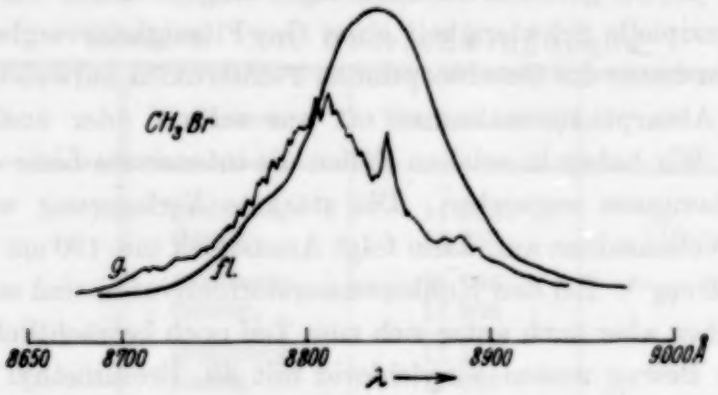


Fig. 1b.

wiederkehren. Die Verbreiterung der Flüssigkeitsbande ist hier aber unbedeutend.

Beim *Chloräthyl* (Fig. 1c) fehlt wie beim Äthan — vermutlich infolge der Betätigung der freien Drehbarkeit um die C—C-Achse[1]) — die Feinstruktur schon in der Gasabsorptionsbande. Die Registrierkurve des Gases

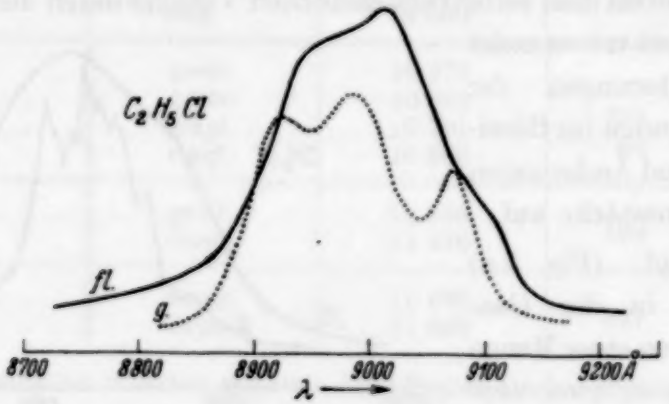


Fig. 1c.

weist drei voneinander vollkommen getrennte Maxima bei λ 8925, 8985 und 9073 Å auf, die sich in der Flüssigkeit, dort aber nur angedeutet, wiederfinden. Die Gas- und die Flüssigkeitsabsorption sind ungefähr gleich breit.

Vinylchlorid (Fig. 1d) absorbiert in Gasform mit gerade noch angedeuteter Feinstruktur, die jedoch in der Registrierkurve nicht mehr

[1]) R. Mecke u. P. Gänswein, unveröffentlicht.

sichtbar ist. Diese zeigt in der Hauptsache den *P*-, *Q*- und *R*-Zweig, dazu eine schwache Nebenbande auf der kurzwelligen Seite (λ 8612 Å). In Flüssigkeit stellt die Registrierung eine einfache Glockenkurve mit einem einzigen Maximum dar. Die beim Chlormethyl beobachtete Verbreiterung der Flüssigkeitsabsorption tritt auch hier auf.

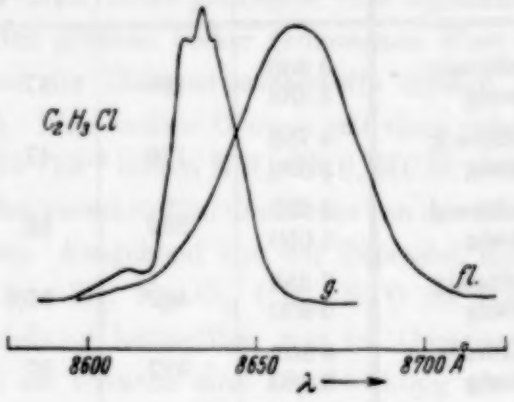


Fig. 1d.

Auch beim *Äthylenoxyd* (Fig. 1e) verschwindet die allerdings nur sehr schwach angedeutete Feinstruktur der Gasabsorption in der Flüssigkeit, um dort einer glockenförmigen, verbreiterten Absorptionskurve Platz zu machen. Eine in der Gasabsorption bei λ 8524 Å einzeln auftretende scharfe Linie konnte in der Flüssigkeit nicht gefunden werden, obgleich die Flüssigkeitsschicht mehr als die vierfache äquivalente Gasschicht hatte.

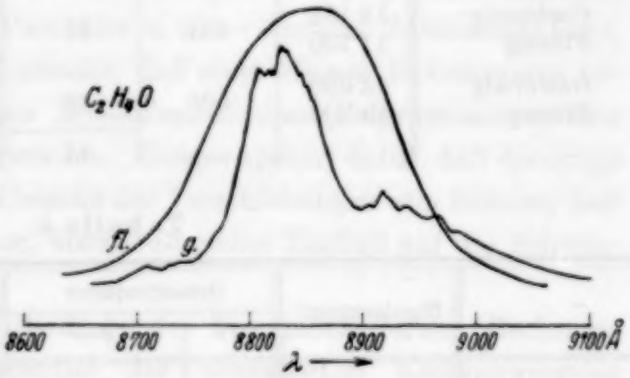


Fig. 1e.

Fig. 1a–e. Absorptionskurven von Chlormethyl (a), Brommethyl (b), Chloräthyl (c), Vinylchlorid (d), Äthylenoxyd (e).

4. Auf der Suche nach den Ursachen dieser Frequenzverschiebungen haben wir zunächst festgestellt, daß in einer Serie von XH-Oberschwingungen $\nu = \nu_0 n - \nu_0 x n^2$ die Verlagerung proportional der Frequenz anwächst, unsere Vermutung, daß *geringfügige* Verschiebungen sich am besten an den photographisch noch erreichbaren Oberschwingungen untersuchen lassen, daher zutrifft. Allerdings liegen bisher nur in zwei Fällen (H_2O, HCN) vollständige Serien vor, doch hier ist die relative Verschiebung $\Delta\nu/\nu$ innerhalb der allerdings nicht gerade großen Meßgenauigkeit hinreichend konstant und auch das andere vorliegende Zahlenmaterial spricht ebenfalls für eine genügende Konstanz von $\Delta\nu/\nu$ (siehe Tabelle 3, 4), wobei vor allem zu berücksichtigen ist, daß bei den Messungen der Grundfrequenzen (Raman-Linien) die Genauigkeit zu wünschen übrig läßt.

Tabelle 3. Relative Frequenzverschiebung.

Zustand	Wasser			Blausäure		
	Frequenz	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 10^3$	Frequenz	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 10^3$
Gasförmig	3 600	165	47	3 290	77	23,4
Flüssig	3 435			3 213		
Gasförmig	3 756	176	47			
Flüssig	3 580					
Gasförmig	5 332	282	53	—	—	—
Flüssig	5 050					
Gasförmig	7 253	403	55,5	6 520	110	16,8
Flüssig	6 850			6 410		
Gasförmig	8 807	327	37	8 590	100	11,7
Flüssig	8 480			8 490		
Gasförmig	10 613	413	39	9 645	145	11,8
Flüssig	10 200			9 500		
Gasförmig	12 151	451	37	11 675	115	9,8
Flüssig	11 700			11 560		
Gasförmig	13 830	530	38	12 636	136	10,8
Flüssig	13 300			12 500		
			44			14

Tabelle 4.

	Dipolmoment	Grundfrequenz		Oberschwingung		$\frac{\Delta\nu}{\nu}(\nu_0\,\nu_m)^2$
		$\Delta\nu$	$\Delta\nu/\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu/\nu$	
H_2O	$1{,}85\cdot 10^{-18}$	170	$46\cdot 10^{-3}$	$\sim$ 530	$38\cdot 10^{-3}$	$2{,}0\cdot 10^8$
HCl	1,05	115	40	—	—	3,2
HBr	0,80	92	36	—	—	3,3
HJ	0,39	68	30	—	—	3,1
H_2S	0,93	37	14	—	—	1,2
NH_3	1,46	34	10	192	12	0,9
HCN	2,6	77	23	136	10	2,3
C_2H_6	0	(9)	(3)	—	—	(1,1)
C_2H_4	0	(19)	(6)	—	—	(1,2)
C_2H_2	0	(34)	(10)	—	—	(4,0)
CH_3Cl	1,86	(12)	(4)	(7)	(1)	(1,0)
CH_3Br	1,80	16	5	37	3,2	0,9
C_2H_5Cl	2,03	—	—	33	3,0	1,3
C_2H_3Cl	1,55	—	—	39	3,3	1,6
C_2H_4O	1,88	—	—	22	2,0	0,45

Ferner ist in sämtlichen untersuchten Fällen die Frequenz in der Flüssigkeit erniedrigt worden, die Kondensation hat also stets im Sinne einer Bindungs*lockerung* gewirkt und nur bei einigen Deformationsschwingungen scheinen Anzeichen dafür vorzuliegen, daß unter Umständen auch

eine kleine Frequenzerhöhung eintreten kann, doch sind diese Fälle wegen der geringen Meßgenauigkeit bei Raman-Spektren noch nicht hinreichend gesichert. Die Größe der Verschiebung variiert — wie bereits erwähnt — sehr stark und es ist uns bisher noch nicht gelungen, hier irgendwelche Zusammenhänge aufzufinden. Den größten bisher gemessenen Wert zeigt Wasser ($44 \cdot 10^{-3}$), doch kommen die Halogenwasserstoffe diesem Wert noch recht nahe (40 bis $30 \cdot 10^{-3}$). Eine andere Gruppe mit einer relativen Frequenzverschiebung von etwa $10 \cdot 10^{-3}$ bilden NH_3, H_2S, HCN, während bei allen bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen die Werte von der Größenordnung 3 bis $6 \cdot 10^{-3}$ sein dürften. Ausgehend von der Tatsache, daß bei einfachen, dipollosen Molekülen wie H_2, N_2, O_2, CH_4, N_2O im Ramanspektrum keine meßbare Verschiebung feststellbar war im Gegensatz zu H_2O, HCl u. a., nahm man nun als Ursache eine Dipolwirkung an. Wie aber Tabelle 4 zeigt, kann dies in so einfacher Form nicht zutreffen. Ebenso zeigen andere Vergleiche — wie die mit der Dipol*dichte* (Dipol/Molvolumen), der Molekularrefraktion, dem Parachlor u. a. — einfache Zusammenhänge, abgesehen vielleicht von der Tatsache, daß stets Wasser Extremwerte besitzt. Die Frage, inwieweit eine Molekülassoziation (Polymerisation) eine Rolle spielt, muß noch geklärt werden. Einiges spricht dafür, daß derartige lockere Molekülbindungen die Ursache der Verschiebungen sein können, daß in diesem Falle also ein direkter, konstitutioneller Einfluß auf die Schwingungsgröße besteht.

Rein formal kann man allerdings der Frequenzänderung Rechnung tragen, indem man zum Potential der ungestörten Kernschwingung $P = -D + \frac{1}{2} f \Delta x^2 \ldots$ noch ein mittleres Zusatzpotential P' der Nachbarmoleküle einführt, das man wie üblich in eine Reihe nach Potenzen der Normalkoordinate Δx der Eigenschwingung ν_0 entwickelt:

$$P' = P'_0 + \frac{\partial P'}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P'}{\partial x^2} \Delta x^2 \ldots$$

In der hier nur in Betracht kommenden Näherung ist dann[1])

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P'}{\partial x^2} \Big/ f.$$

Da nun bei der Kondensation des Gases stets eine Frequenzerniedrigung beobachtet worden ist, so besitzt also das Zusatzpotential im Mittel eine negative Krümmung ($\partial^2 P'/\partial x^2 < 0$). Wenn wir daher in roher Annäherung eine monotone Funktion der Störung von der allgemeinen Form $P' = -c/r^n$

[1]) Bekanntlich ist $(2\pi\nu)^2 \mu = f + \frac{\partial^2 P'}{\partial x^2}$, $(2\pi\nu_0)^2 \mu = f$.

wählen [r = mittlerer Molekülabstand $\sim$ (Molvolumen)$^{1/3}$], so liegt demnach ein Potential *anziehender* Kräfte vor und es ist im Mittel[1])

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = -\frac{n^2 c}{2 r^{n+2}}.$$

Nimmt man schließlich im wesentlichen hier eine Quadrupolwirkung an ($n = 4$), so wäre der Ausdruck $\Delta\nu/\nu\,(v_0 \cdot v_m)^2$ ($v_m = M/\varrho$ = Molvolumen) proportional $n^2 \cdot c$ und daher ein Maß für die Stärke dieser Quadrupolwirkung. Die letzte Spalte der Tabelle 4 enthält die so erhaltenen Zahlenwerte und sie zeigen deutlich, daß bei allen untersuchten Verbindungen die Störkräfte der Nachbarmoleküle von gleicher Größenordnung sind, vor allem ist die Extremstellung des Wassers verschwunden. Über die Natur dieser Kräfte lassen sich selbstverständlich noch keine näheren Angaben machen. Hier gilt es, das Resultat weiterer Untersuchungen abzuwarten, zunächst einmal das der Intensitätsmessungen beim Gas-Flüssigkeitsvergleich (Änderungen der Absorptionsstärke) und dann als Maß für die Wirkung *ungleicher* Moleküle aufeinander die Prüfung der Frage, ob bei Lösungen ganz allgemein eine Konzentrationsabhängigkeit der Frequenzerniedrigung (Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes) besteht, wie sie z. B. Gude beim Ammoniak hat feststellen können.

In diesem Zusammenhang möchten wir daher zum Schluß auch noch über einige orientierende Vorversuche berichten, die wir zur Bestimmung der Beeinflussung der CH-Schwingung durch einen Ringschluß (Hexan—Cyclohexan, Butadien—Benzol) bzw. durch die Erweiterung eines Dreierringes zum Sechserring (Äthylenoxyd—Dioxan) durchgeführt haben, da man hier ein ähnliches Kräftespiel vermuten kann.

Die Absorptionsspektren von Hexan und Cyclohexan sind im Gebiet oberhalb 1 μ schon von Márton[2]) unter sich und mit dem des Benzols verglichen worden. Für das Cyclohexan ergaben sich dabei gegenüber Hexan zwar ebenfalls geringfügige Verlagerungen der Banden nach größeren Wellenlängen bei nicht wesentlich geänderter Absorptionsstärke, doch reichen die Untersuchungen zur zahlenmäßigen Festlegung der Frequenzänderung zwischen den einzelnen Substanzen — insbesondere bei den Oberschwingungen — nicht aus. Unsere Messungen erweitern nun die Kenntnis des ultraroten Spektrums nicht nur durch Angabe der dritten Oberschwingung, sondern auch durch Beschreibung von Einzelheiten der Absorptionskurve.

---

[1]) Es ist $\overline{\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}} = n\frac{P'}{r^2}\left((n+2)\overline{\cos^2\alpha} - 1\right)$ für $r \gg \Delta x$. — [2]) L. Márton, ZS. f. phys. Chem. **117**, 97, 1925.

Die Registrierkurve des Hexans (Fig. 2a) läßt nämlich neben einem Hauptmaximum bei λ 9128 Å noch ein schwaches Nebenmaximum auf der kurzwelligen Seite erkennen, die des Cyclohexans (Fig. 2a) trägt dagegen zwei deutlich getrennte Maxima bei λ 9223 und 9342 Å, wovon das erstere durch

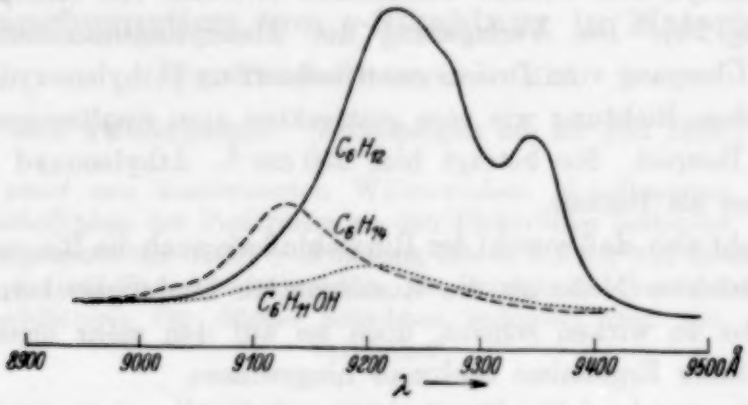


Fig. 2a.

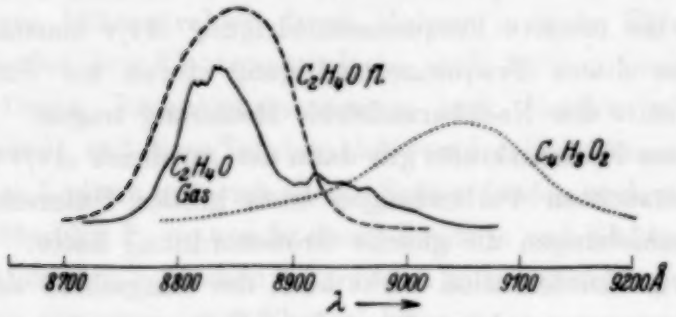


Fig. 2b.

Fig. 2a und 2b. Absorptionskurven von Hexan, Cyclohexan, Cyclohexanol (a), Äthylenoxyd, Dioxan (b).

die intensivere Teilbande gebildet wird. Die Frequenzverschiebung durch den Ringschluß ist bedeutend. Sie beträgt für Hexan—Cyclohexan 250 cm^{-1}, gemessen nach der Lage der langwelligen Teilbanden. Beim Cyclohexanol (Fig. 2a), dessen Registrierkurve die gleiche Form wie die des Hexans aufweist, bewirkt die OH-Gruppe eine starke Verminderung der langwelligen Bandenverlagerung und außerdem eine ganz wesentliche Herabsetzung der Absorptionsstärke. Benzol ist schon vielfach untersucht worden[1]). Barnes und Furweiler[2]) geben die Lage seiner dritten CH-Oberschwingung bei λ 8744 Å an. Wir haben sie in guter Übereinstimmung hierzu in Form einer einfachen Glockenkurve bei λ 8742 Å gefunden. Diese Bandenlage bedeutet

[1]) Eine umfassende Literaturangabe macht Bl. Stansfeld, ZS. f. Phys. **74**, 466, 1932. — [2]) J. Barnes u. W. Furweiler, Phys. Rev. (2) **32**, 618, 1928.

nun ebenfalls eine Frequenzerniedrigung um etwa 110 cm^{-1} gegenüber Butadien, das mit seiner konjugierten Doppelbindung hier zum Vergleich herangezogen werden kann. Allerdings ist Butadien nur in Gasform untersucht worden, so daß sich dieser Wert eventuell noch etwas verringern kann.

Äthylenoxyd und Dioxan absorbieren in Form von reinen Glockenkurven (Fig. 2b). Die Verlagerung des Absorptionsmaximums erfolgt auch beim Übergang vom Dreier- zum Sechserring (Äthylenoxyd—Dioxan) in der gleichen Richtung wie vom gestreckten zum ringförmigen Molekül im obigen Beispiel. Sie beträgt hier 250 cm^{-1}. Äthylenoxyd absorbiert dabei stärker als Dioxan.

Man sieht also, daß sowohl der Ringschluß als auch die Ringerweiterung in noch stärkerem Maße als die Kondensation bindungslockernd auf die CH-Frequenz zu wirken scheint, doch sei auf den mehr orientierenden Charakter dieser Ergebnisse nochmals hingewiesen.

Zusammenfassung. Die Kondensation eines Gases ruft allgemein eine Erniedrigung der CH-Frequenz hervor, doch ist in einer Serie von Oberschwingungen die relative Frequenzerniedrigung $\Delta\nu/\nu$ konstant.

Man kann dieser Frequenzerniedrigung durch ein Zusatzpotential *anziehender* Kräfte der Nachbarmoleküle Rechnung tragen. Als Maß für die Stärke dieser Nachbarkräfte gilt dann der Ausdruck $\Delta\nu/\nu\,(\nu_0 \cdot \nu_m)^2$, der bei allen untersuchten Verbindungen trotz großer Unterschiede in den relativen Verschiebungen die gleiche Größenordnung hatte.

Ebenso wie Kondensation wirkt auch der Ringschluß und die Ringerweiterung frequenzerniedrigend auf die CH-Frequenz ein.

Heidelberg, Physik. chem. Institut der Universität, Juli 1935.

Über die Neukonstruktion einer Wilsonschen Nebelkammer und ihre Anwendung zur Bestimmung der Ausbeuten von Positronen und Elektronen bei der Transformation von γ-Strahlung in Materie*).

Von **Theodor Benecke** in Kiel.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1935.)

Mit Hilfe einer neu konstruierten Wilsonschen Nebelkammer wurden die Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen bestimmt, die von der harten Komponente der ThC''-γ-Strahlung ($h\nu = 5{,}2\, m c^2$) in dicken Schichten von Al, Ni, Au und Pb ausgelöst werden. Die experimentellen Werte wurden auf Ausbeuteverhältnisse für dünne Schichten reduziert und mit der Theorie verglichen.

Die Existenz von Positronen wurde zuerst von Anderson[1]) bei Untersuchungen über die Höhenstrahlung nachgewiesen. Er zeigte, daß bei der Absorption von Höhenstrahlen durch Materie in einer Nebelkammer mit Magnetfeld außer den Elektronenbahnen auch Spuren positiver Teilchen auftraten. Durch Ionisationsmessungen und Reichweitebestimmungen wurde festgestellt, daß diese Teilchen sich von den Elektronen nur durch das *Vorzeichen* der Ladung unterscheiden. Später fanden andere Forscher[2–7]), daß harte γ-Strahlen Paare von je einem Positron und Elektron zu erzeugen vermögen. Außerdem entstehen bekanntlich beim Durchgang von γ-Strahlen durch Materie Compton- und Photoelektronen.

Bethe und Heitler[8]) berechneten mit Hilfe der Diracschen Theorie des Elektrons das Verhältnis der Anzahl der bei der Absorption von γ-Strahlen auftretenden Positronen zur Anzahl der Elektronen (Pärchen-, Compton- und Photoelektronen) in Abhängigkeit von der Härte der γ-Strahlung und der Kernladungszahl Z des Absorbers. Um diese Theorie nachprüfen zu können, ist es nötig, die Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen bei verschiedenen Elementen experimentell zu bestimmen. Solche Ausbeutebestimmungen wurden mit Hilfe der Wilsonschen Nebelkammer zuerst

---

*) Dissertation der philosophischen Fakultät der Universität Kiel.

[1]) R. A. Millikan u. C. D. Anderson, Phys. Rev. **40**, 325, 1932. — [2]) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Nature **131**, 473, 1933. — [3]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **21**, 286, 1933. — [4]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 1105, 1933. — [5]) C. D. Anderson, Science **77**, 432, 1933. — [6]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 1581, 1933. — [7]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **21**, 468, 1933. — [8]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934.

von Anderson[1]) und von Chadwick, Blackett und Occhialini[2]) gemacht, wobei die harte Komponente der γ-Strahlung des ThC'' verwandt wurde. Thibaud[3]) bestimmte mit Hilfe magnetischer Analyse und einer photographischen Methode die Absorption, Bewilogua und Dixit[4]) die Ausbeute und Absorption der Positronen.

Blackett und Occhialini[5]) kamen auf Grund der Diracschen Theorie des Elektrons zu der Auffassung, daß ein genügend energiereiches γ-Quant beim Durchgang durch das Feld eines Atomkernes sich in ein Elektronenpaar, d. h. Positron + Elektron, verwandeln kann, wobei der Kern nicht selbst zerfällt, sondern die Rolle eines Katalysators spielt. Hierbei gelten die Erhaltungssätze für Energie, Impuls und Ladung. Es muß also bei der Absorption eines γ-Quants am Kern immer ein Positron zusammen mit einem Elektron auftreten.

Da die Summe der Ruhmassen von Elektron + Positron $1{,}02 \cdot 10^6$ e-Volt entspricht, so muß ein γ-Strahl mindestens diese Energie besitzen, damit überhaupt die Erzeugung des Pärchens eintreten kann, der Überschuß der Energie des γ-Strahls wird den beiden Teilchen als kinetische Energie mitgeteilt. Ist m_0 die Ruhmasse jedes der beiden neugebildeten Teilchen, so erhält man die ihnen insgesamt zur Verfügung stehende kinetische Energie E aus der Gleichung:

$$h\nu = E + 2\,m_0 c^2. \tag{1}$$

Wie erwähnt, nutzten Chadwick, Blackett und Occhialini bei ihren Versuchen im wesentlichen die harte Komponente der ThC''-γ-Strahlung aus. Ihre Energie ist:

$$h\nu = 2{,}62 \cdot 10^6 \text{ e-Volt},$$

da ferner

$$2\,m_0 = 1{,}02 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$$

entspricht, so bleiben nach Gleichung (1) für die dem Pärchen maximal zur Verfügung stehende kinetische Energie:

$$E = 1{,}60 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}.$$

Chadwick, Blackett und Occhialini[6]) fanden bei einer systematischen Untersuchung der Energieverteilung der durch die ThC''-γ-Strahlung aus-

---

[1]) C. D. Anderson, Naturwissensch. **22**, 293, 1934. — [2]) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 235, 1934. — [3]) J. Thibaud, Phys. Rev. **45**, 781, 1934. — [4]) L. Bewilogua u. K. R. Dixit, Phys. ZS. **35**, 699, 1934. — [5]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933. — [6]) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, ebenda **144**, 235, 1934.

gelösten Pärchenpositronen und -elektronen sowie der Compton- und Photoelektronen für die *maximale* kinetische Energie dieser Teilchen die Werte:

$$E_{\text{Pos}} = (1{,}55 \pm 0{,}003) \cdot 10^6 \text{ e-Volt},$$
$$E_{\text{Elek}} = (2{,}49 \pm 0{,}04) \cdot 10^6 \text{ e-Volt},$$

welche in guter Übereinstimmung mit der Theorie stehen. Man sieht, daß beim Positron im günstigsten Falle die *gesamte* kinetische Energie, die dem Pärchen zur Verfügung steht, mitgeteilt werden kann. Den Compton- und Photoelektronen kann fast die gesamte Energie des stoßenden γ-Quants übertragen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, mit Hilfe einer für diesen Zweck konstruierten, pneumatisch gesteuerten Wilson-Kammer an Hand umfangreichen Materials[1]) genauere Aussagen über die Ausbeuteverhältnisse von Positronen zu Elektronen bei verschiedenen Elementen zu erhalten, welche einen Vergleich mit der Theorie erlauben.

1. Konstruktion der Nebelkammer und ihre Hilfseinrichtungen.

Nach Vorversuchen gingen wir an die Neukonstruktion einer unseren Spezialzwecken möglichst gut angepaßten Nebelkammer.

Wie aus Fig. 1 (Maßstab 1 : 8) zu ersehen ist, besteht die Apparatur im wesentlichen aus zwei vollständig voneinander getrennten Zylindern A und B, in denen je zwei Räume durch einen eingeschliffenen Kolben luftdicht gegeneinander abgeschlossen sind. Beide Zylinder wurden aus Rotguß, die Kolben aus Silumin hergestellt[2]). Die Zylinder wurden nach unten durch Stopfbuchsen abgedichtet.

Raum I ist die eigentliche Nebelkammer. Ein Hartgummiring von 18 cm lichter Weite, 1,8 cm Dicke und 5,9 cm Höhe ist durch Senkschrauben unten mit einem Messingring fest verbunden und durch eine Dichtungsnute luftdicht abgeschlossen. Von oben ist auf den Hartgummiring ein plangeschliffener Messingring aufgeschraubt, auf den eine 8 mm dicke Spiegelglasscheibe mit Fett vakuumdicht aufgesetzt ist. Über einen in den Hartgummiring eingesetzten Messinghahn steht die Kammer mit einem Hg-Manometer in Verbindung (Weg I), an dem der jeweilige Druck in der Kammer abgelesen werden kann. Außerdem kann auf demselben Wege der Kammerraum evakuiert werden. In den Hartgummiring sind vier Fenster von je

[1]) Es wurden im ganzen 997 Positronenbahnen und 13853 Elektronenbahnen auf 798 Aufnahmen in der Wilsonkammer ausgezählt. — [2]) Für die Herstellung der aus Rotguß gefertigten Zylinder und der äußerst präzise eingeschliffenen Kolben aus Silumin möchten wir auch an dieser Stelle der Firma Friedrich Krupp, Germaniawerft A.-G. in Kiel danken.

20 mm Breite und 80 mm Länge eingefräst, die von innen durch Zelluloidscheiben luftdicht abgeschlossen sind. Den Boden der Nebelkammer bildet der Kolben des Zylinders *A*. Die Expansion in der Nebelkammer beruht auf der Verwendung des Überdruckes in einem Raum gegenüber einem evakuierten Raum, wobei diese beiden Räume jedoch vollständig von der Nebelkammer getrennt sind. Der Druck in der Nebelkammer hat also

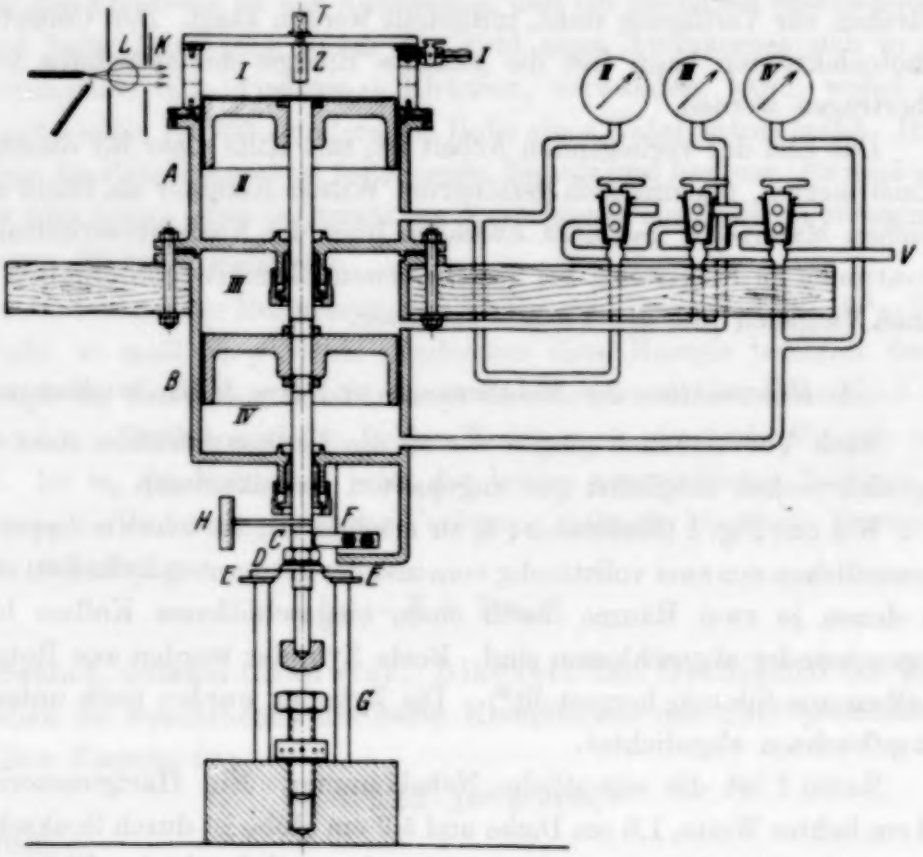


Fig. 1. *A*, *B* Zylinder mit Kolben. I Nebelkammer, II, III, IV Druckkammern mit zugehörigen Manometern, *C*, *F* obere Anschlagvorrichtung, *G* untere Anschlagvorrichtung, *D*, *E* Auslösevorrichtung, *H* Skale, *L* Zylinderlinse der Beleuchtung, *K* Schirm, *Z* Bleizylinder, *T* Trichter. *V* Weg zum Vakuum.

keinerlei Einfluß auf die Expansionsgeschwindigkeit[1]). Außerdem können die Volumina I und II mit einem beliebigen Gas gefüllt werden. Die Räume II, III und IV sind mit den entsprechend bezeichneten Bourdon-Manometern verbunden. Durch Drei-Weghähne können sie außerdem entweder mit dem Vakuumbehälter *V* — an dem fortwährend eine Ölpumpe liegt — oder mit der Atmosphäre verbunden werden.

Bei unseren Versuchen wurde in folgender Weise gearbeitet: Zunächst wurde der Raum IV bis auf einen Druck von etwa 0,4 Atm. ausgepumpt,

[1]) Vgl. auch J. Petrovà, ZS. f. Phys. **55**, 621, 1929.

während Raum III mit der Atmosphäre in Verbindung stand. Raum II wurde ebenfalls auf einem geringen Unterdruck gehalten, der dem nach der Expansion in der Nebelkammer selbst herrschenden entsprach. Vor der Expansion wurde — in der Hauptsache durch den Überdruck von Raum III gegen IV — die Vierkantscheibe D fest gegen die beiden Gleitscheiben E gepreßt, wodurch eine wohldefinierte Anfangsstellung der Kolben gegeben war. Durch einen Keil wurden dann die beiden Gleitscheiben auseinandergeschlagen, wodurch die freigegebene Achse nach unten getrieben wurde, bis sie auf die Anschlagschraube G auftraf. Durch Verstellen der Anschlagschraube ließ sich das Expansionsverhältnis ändern. Das Expansionsverhältnis — es betrug bei unseren Versuchen 1 : 1,32 — konnte an der Skale H abgelesen werden. Als Anfangsdruck in der Nebelkammer wurde bei allen Versuchen Atmosphärendruck gewählt.

Nach der Expansion wurden Raum II und IV mit der Atmosphäre verbunden, und durch geringen Unterdruck in Raum III beide Kolben wieder nach oben bewegt, bis die Schraube C an den Anschlag F stieß. Die beiden Gleitscheiben E sprangen vermittelst Federn wieder unter die Vierkantscheibe D. Durch Verstellen der beiden Teile C und D konnte das Volumen der Nebelkammer variiert werden. Bei vorliegenden Versuchen betrug die Anfangshöhe der Kammer 47,5 mm.

Boden und Decke der Nebelkammer waren wie üblich mit Gelatine überzogen. Das elektrische Feld zwischen beiden betrug etwa 45 Volt pro cm. Die Nebelkammer wurde von der Seite mit zwei Bogenlampen (je etwa 40 Amp.) beleuchtet, deren Licht durch eine Zylinderlinse L — eine mit Wasser gefüllte Flasche von 5,8 cm Durchmesser — parallel gemacht wurde. Für visuelle Beobachtungen genügte die Beleuchtung durch vier hochkerzige Glühlampen, die an die vier Fenster der Kammer angesetzt werden konnten.

Für die photographischen Aufnahmen wurden zwei Normalfilmkameras mit Zeiss-Tessar-Objektiven (1 : 3,5, $F = 4$ cm) und vorgesetzten Compurverschlüssen benutzt. Die optischen Achsen beider Apparate bildeten mit der Achse der Nebelkammer einen Winkel von je $7{,}5^0$ (s. Fig. 2, S. 576). Die Belichtungszeit betrug $^1/_{20}$ Sekunde. Belichtet wurde kurz nach dem Ende der Expansion, während die Lichtstrahlen der Bogenlampen schon vorher durch den Schirm K freigegeben waren.

Zur Unterscheidung der Positronen und Elektronen und zur Bestimmung ihrer kinetischen Energie diente ein Magnetfeld, das durch zwei Helmholtz-Spulen, die über und unter der Nebelkammer (vgl. Fig. 2) angebracht waren, erzeugt wurde. Die Stärke des Feldes betrug bei der meistbenutzten Stromstärke von 6,5 Amp. 300 Gauß.

Die Betätigung sämtlicher Mechanismen wurde durch folgende Anordnung (vgl. Fig. 2) sehr vereinfacht: Wie schon oben erwähnt, mußten zur Auslösung der Expansion die beiden Gleitscheiben E (Fig. 1) durch einen Keil auseinandergeschlagen werden. Dieser Keil wurde durch einen Hebel 4 (vgl. Fig. 2) in Bewegung gesetzt, der wiederum von einem Druckkolben 3

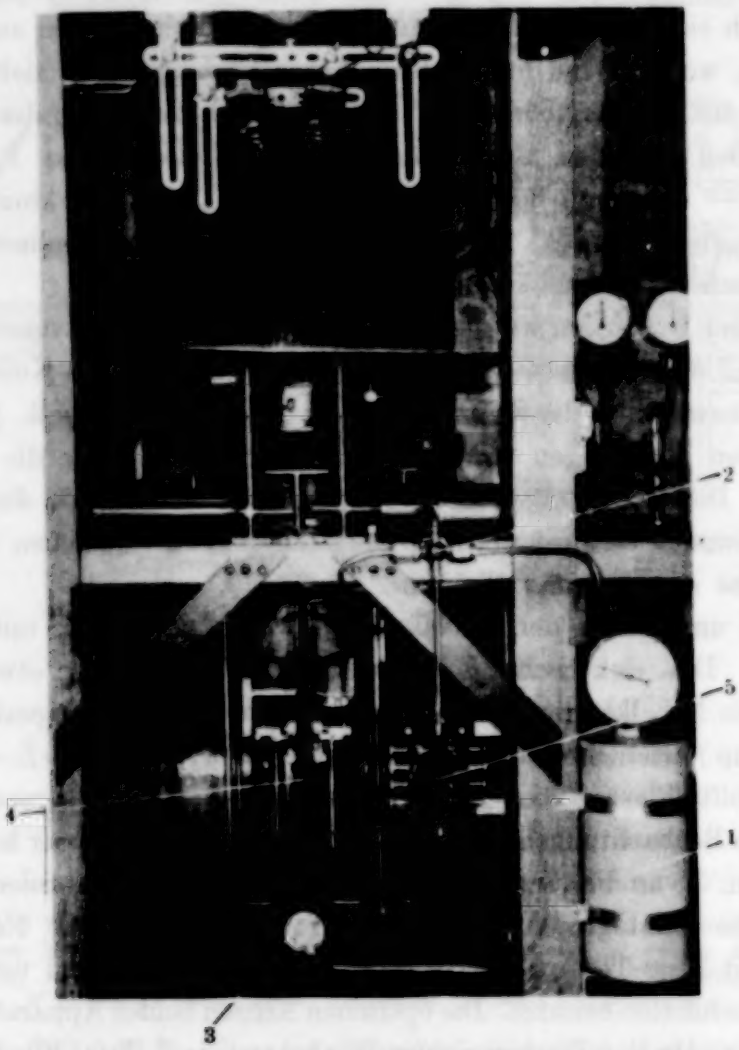


Fig. 2. Gesamtaufbau der Apparatur. Helmholtzspulen, 1 Preßluftflasche, 2 Hahn, 3 Zylinder mit Kolben, 4 Hebel, 5 Serienschalter.

betätigt wurde. In den Druckkolben wurde, um die Auslösungsvorrichtung[1]) zu betätigen und damit die Expansion hervorzurufen, über einen Hahn 2 Preßluft aus der Flasche 1 gegeben. Am Küken des Hahnes war ein Serienschalter 5 mit verstellbaren Kontaktscheiben angeschlossen, der sämtliche

[1]) Die Auslösungsvorrichtung wurde von dem Mechanikermeister des Instituts, Herrn Voss, angefertigt.

elektrischen Mechanismen in der richtigen zeitlichen Reihenfolge betätigte: nämlich Freigabe des Präparats, dessen Anordnung noch weiter unten genau beschrieben wird, Abschalten des elektrischen Hilfsfeldes in der Kammer, eventuell Einschalten der Glühlampen für visuelle Betrachtung und Auslösen der Compurverschlüsse. Es blieb nur übrig, kurz vor der Expansion den Strahlengang der Bogenlampen freizugeben und das Magnetfeld einzuschalten.

Fig. 2 stellt den Gesamtaufbau der Apparatur dar. Sämtliche Teile sind in einem starken Eichenholzgerüst von 160 cm Gesamthöhe verankert, wodurch störende Erschütterungen vermieden wurden. Die photographischen Apparate sind mit Gleitschienen an den oberen Diagonalbalken befestigt. Die Zylinder A und B sind am Tisch festgeschraubt. Die Auslösungsvorrichtung ruht auf den unteren Querbalken.

II. Versuchsanordnung und Plan der Messungen.

Bei unseren Versuchen handelte es sich, wie gesagt, darum, die Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen zu bestimmen, die bei der Absorption der γ-Strahlung des ThC″ in Materie entstehen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Pb-Zylinder L (vgl. Fig. 1) von 4,5 mm Wandstärke und 2 mm Bohrung in die Mitte der Kammer eingesetzt.

Die Wandstärke des Pb-Zylinders von 4,5 mm wurde gewählt, damit im wesentlichen nur die harte Komponente der ThC″-γ-Strahlung von $2{,}62 \cdot 10^6$ e-Volt zur Wirkung kam. Die beiden weichen Komponenten von 1,6 und $1{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt konnten praktisch vernachlässigt werden, da diese 1. durch die Filterung in 4,5 mm Pb genügend absorbiert werden, 2. viel schwächer sind als die harte Komponente, die allein 70% der Gesamtstrahlung ausmacht und 3. ihre Sekundärprodukte ebenfalls stärker absorbiert werden.

Dieser Pb-Zylinder blieb bei allen Versuchen als Filter vorgeschaltet. Er war von oben mit einem Messingtrichter T (vgl. Fig. 1) verschraubt. Kurz vor dem Ende der Expansion fiel ein Eisenstift von 65 mm Länge und 1,5 mm Dicke, in dem unten der aktivierte Stift eingeschlossen war, in den Pb-Zylinder hinein. Der Eisenstift hing vor der Expansion an einem kleinen Magneten zwischen den beiden Photoapparaten genau senkrecht über der Öffnung des Pb-Zylinders. Der Magnet wurde im gegebenen Moment durch den oben beschriebenen Serienschalter ausgeschaltet. Durch diese Vorrichtung wurde erreicht, daß nur scharfe Bahnen in der Nebelkammer sichtbar wurden, da vor der Expansion keine ionisierenden Teilchen in die Kammer eintraten.

Die erste Versuchsserie verfolgte das Ziel, das Verhältnis der Anzahlen der in den Elementen Al, Ni, Au und Pb erzeugten Positronen zu der entsprechenden Anzahl der Elektronen zu bestimmen. Hierfür wurde der

Pb-Zylinder, nachdem das „praktische" Ausbeuteverhältnis am Pb selbst bestimmt war, mit Zylindern aus Al, Ni und Au umgeben, die genügend dick waren, um ein Heraustreten der im Pb gebildeten Elektronen und Positronen zu verhindern. Unter „praktischem" Ausbeuteverhältnis wird hier die Zahl der Positronen/Zahl der Elektronen, die aus einer dicken Schicht heraustreten, verstanden.

Da diese Arbeit das Ziel hat, einen Vergleich zwischen den experimentellen Ausbeuteverhältnissen und den theoretisch bestimmten herzustellen, müssen wir unsere experimentellen Werte, die sich zunächst auf dicke Schichten beziehen, auf „Ausbeuteverhältnisse für dünne Schichten" korrigieren, d. h. für Schichtdicken, aus denen alle Positronen und Elektronen noch austreten können. Diese reduzierten Werte nennen wir im folgenden „wahre" Ausbeuteverhältnisse. In Verfolg dieses Zieles haben wir in der zweiten und dritten Versuchsserie die Absorption der Positronen und Elektronen in Al bestimmt.

Bei der zweiten Versuchsserie wurde die eine Hälfte des Pb-Zylinders mit Al-Halbzylindern wachsender Dicke umgeben, um die Absorption der Elektronen und Positronen in Al zu bestimmen, indem die Zahlenverhältnisse der frei aus dem Pb austretenden Elektronen und Positronen zu den aus der Absorberseite kommenden ermittelt wurden. Diese Anordnung der Halbzylinder mußte getroffen werden, da die Aufnahmen, die bei verschieden dicken Absorbern gemacht wurden, nicht direkt miteinander verglichen werden konnten, weil durch Beleuchtungsschwankungen die Größe des photographierten Bereiches der Nebelkammer sich änderte und damit auch die Anzahl der erfaßten Spuren. Außerdem war die Stärke des aktivierten Stiftes für die einzelnen Meßreihen nicht genügend konstant. Durch die freie Pb-Seite war ein Bezugssystem gegeben, das die Elimination dieser Schwankungen ermöglichte.

Um mehr Meßwerte für die Positronenabsorption zu erhalten, wurde eine dritte Versuchsserie angestellt, in der der Pb-Zylinder vollständig mit Al-Schichten von 0,3 bis 7,0 mm umgeben wurde. Somit konnte das Verhältnis von Positronen zu Elektronen als Funktion der Al-Dicke gemessen werden. Aus diesen Verhältnissen konnte dann, wie weiter unten näher beschrieben wird, durch Bezugnahme auf Serie 2 die Absorption der Positronen hinreichend genau bestimmt werden.

In Fig. 3 und 4 sind einige Aufnahmen der verschiedenen Versuchsreihen wiedergegeben. Der Querstrich markiert für Serie 2 die Einteilung der Nebelkammer in freie „Pb-Seite" und „Al-Seite".

III. *Messungen der Ausbeuteverhältnisse von Positronen zu Elektronen an dicken Schichten von* Al, Ni, Au *und* Pb.

Das erste Ziel dieser Arbeit war, wie schon ausgeführt wurde, die Bestimmung des praktischen „Ausbeuteverhältnisses" von Positronen zu Elektronen bei dicken Schichten mehrerer Elemente. Zu diesem Zweck wurden auf den Wilson-Aufnahmen (vgl. Fig. 3 und 4) die Positronen und Elektronen ausgezählt, deren Energie größer war als $0{,}15 \cdot 10^6$ e-Volt, da bei

Fig. 3. Positron von $1 \cdot 10^6$ e-Volt.

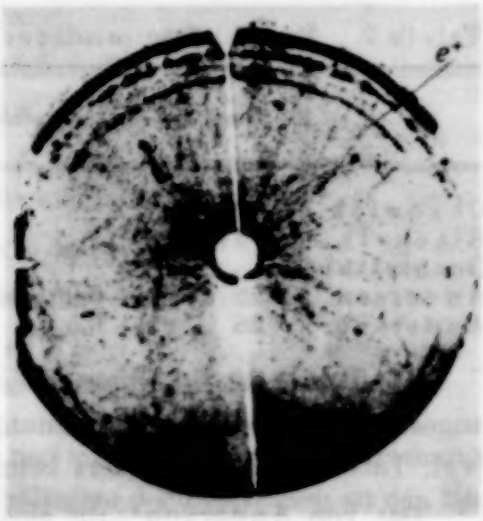


Fig. 4. Positron von $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt.

Die Abbildungen sind im Verhältnis 1:4 zur natürlichen Größe der Nebelkammer verkleinert. In Fig. 3 und 4 laufen die Elektronen im Uhrzeigersinn, die Positronen entgegengesetzt. Das Magnetfeld betrug 300 Gauß. Der Trennungsstrich scheidet für Versuchsserie 2 die Al-Absorberseite (links) von der freien Pb-Seite

kleineren Energien eine sichere Unterscheidung von Positronen und Elektronen nicht mehr möglich war[1]). Um zu vermeiden, daß ein Rückstoßelektron aus der Wand der Nebelkammer als Positron gezählt wurde, betrachteten wir die Nebelbahnen auf Stereoaufnahmen. Wir erhielten somit die Ausbeuteverhältnisse von Positronen zu allen Elektronen für Pb, Au, Ni und Al. Hierbei sind also die Pärchenelektronen zu den Compton- und Photoelektronen addiert. Tabelle 1 gibt die experimentellen Ergebnisse wieder; während in Tabelle 2 die Ergebnisse anderer Autoren zusammengefaßt sind:

---

[1]) Der Energie von $0{,}15 \cdot 10^6$ e-Volt der Positronen oder Elektronen entspricht auf den in Fig. 3 und 4 wiedergegebenen Aufnahmen ein Bahnradius von 13 mm. Die Energie der Positronen und Elektronen wurde gemessen, indem Kreisschablonen von verschiedenem Radius den Nebelbahnen je nach der Krümmung angepaßt wurden.

Tabelle 1. Ausbeuteverhältnisse von Positronen zu Elektronen für Pb, Au, Ni, Al (dicke Schicht).

Filter und Erzeugerschicht	Anzahl der		e^+/e^-
	Positronen	Elektronen	
4,5 mm Pb	341	3592	9,5 % ± 0,5
4,5 „ Pb + 0,5 mm Au	171	1455	11,7 % ± 0,9
4,5 „ Pb + 2,0 „ Ni	86	1079	7,9 % ± 0,9
4,5 „ Pb + 4,0 „ Al	79	1907	4,15 % ± 0,5
4,5 „ Pb + 7,0 „ Al	30	541	5,5 % ± 1,0

Tabelle 2. Ergebnisse anderer Autoren (Literatur siehe Einleitung).

	Filter und Erzeugerschicht	Anzahl der		e^+/e^-
		Positronen	Elektronen	
Chadwick Blackett Occhialini	3 mm Pb	323	3563	9,0 %
Anderson	25 „ Pb + 0,25 mm Pb	155	1446	10,5 %
Anderson	25 „ Pb + 0,5 „ Al	27	923	2,9 %

Als Fehler ist bei unseren Messungen lediglich der statistische Fehler angesetzt[1]). Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (vgl. Tabelle 2) ist besonders beim Pb gut.

Das von Anderson[2]) für eine Al-Schicht von 0,5 mm Dicke gemessene Ausbeuteverhältnis von 2,9% entspricht im Unterschied von unseren Messungen dem Fall „dünner Schicht" (vgl. Abschnitt V). Es kann daher mit den hier vorliegenden Messungen an dicken Schichten nicht direkt verglichen werden.

IV. Absorption der Positronen und Elektronen in Aluminium. Reduktion der Ausbeuteverhältnisse auf dünne Schicht.

Um die wahren Ausbeuteverhältnisse bestimmen zu können, haben wir zunächst den Pb-Zylinder mit Al-Zylindern bzw. Halbzylindern wachsender Dicke umgeben. Um diesen Übergangseffekt von Pb zu Al auswerten zu können, wurde eine Gleichung aufgestellt, die sowohl die Absorption der aus dem Pb kommenden Elektronen und Positronen im Al als auch die Ausbeute an Elektronen und Positronen im Al-Absorber selbst berücksichtigt.

Es sei:

J_0 bzw. J_0' die Anzahl der von der ThC″-γ-Strahlung aus einer *dicken* Pb-Schicht pro Sekunde ausgelösten Elektronen (Compton- + Pärchen- + Photoelektronen) bzw. Positronen;

[1]) Der relative Fehler von e^+/e^- wurde nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet als Wurzel aus der Summe der Quadrate der relativen Fehler der Positronen- bzw. Elektronenzahlen. — [2]) C. D. Anderson u. H. Neddermeyer, Phys. Rev. **43**, 1034, 1933.

J bzw. J' die entsprechenden Zahlen nach Umkleidung des Pb mit einer Al-Schicht der Dicke d;

$\varkappa$ bzw. $\varkappa'$ der Absorptionskoeffizient (in cm^{-1}) der Elektronen bzw. Positronen in Al[1]);

α_{Pb} α'_{Pb} die Ausbeute an Elektronen bzw. Positronen in Pb;

α_{Al} α'_{Al} die Ausbeute an Elektronen bzw. Positronen in Al;

wobei Ausbeute = Zahl der pro Volumeneinheit und pro Sekunde entstehenden Teilchen ist. Dann gilt die Gleichung:

$$J = J_0 \cdot e^{-\varkappa d} + \frac{\alpha}{\varkappa}(1 - e^{-\varkappa d}) \tag{2}$$

bzw.

$$J' = J'_0 \cdot e^{-\varkappa' d} + \frac{\alpha'}{\varkappa'}(1 - e^{-\varkappa' d}).$$

Durch Reihenentwicklung erhält man für kleine Al-Dicken:

$$J = J_0 \{1 - d(\varkappa - \alpha) + \cdots\}. \tag{3}$$

Für große Dicken nähert sich J dem Sättigungswert

$$J = \frac{\alpha}{\varkappa}. \tag{4}$$

Entsprechendes gilt für J'.

Zur Ermittlung der Unbekannten α und $\varkappa$ bzw. α' und $\varkappa'$ der Gleichungen (2), (3) und (4) wurden die Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen bestimmt, die sich nach Umhüllen des Pb-Zylinders mit Al-Zylindern wachsender Schichtdicke ergaben (Versuchsserie 3). Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Ausbeuteverhältnisse für Pb-Zylinder mit Al-Hülle. Versuchsserie 3.

Erzeuger + Absorber	Anzahl der		e^+/e^-
	Positronen	Elektronen	
4,5 mm Pb + 0,30 mm Al	75	904	8,3 % ± 1
4,5 „ Pb + 0,75 „ Al	124	2000	6,2 % ± 0,6
4,5 „ Pb + 2,00 „ Al	91	2375	3,84 % ± 0,4
4,5 „ Pb + 4,00 „ Al	79	1907	4,15 % ± 0,5
4,5 „ Pb + 7,00 „ Al	30	541	5,5 % ± 1,0

Das Ausbeuteverhältnis nimmt mit wachsender Dicke der Al-Hülle ab bis zum Sättigungswert für Al. Das Ansteigen beim Übergang von 4 zu

[1]) Als Absorptionskoeffizient gilt hier der Lenardsche „praktische" Absorptionskoeffizient (Lenard, Kathodenstrahl, S. 73). Die Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ und $\varkappa'$ gelten sowohl für die im Pb erzeugten und im Al absorbierten Partikel als auch für die im Al selbst erzeugten, da die Geschwindigkeitsverteilung beidemal dieselbe ist.

7 mm Al liegt noch innerhalb der statistischen Schwankungen. Wir rechnen im folgenden mit einem Mittelwert von 4,6 %.

Aus dieser Meßreihe kann nur das Verhältnis J'/J entnommen werden, aber nicht die Abnahme der Partikelzahlen selbst mit wachsendem d. Wie schon oben erwähnt wurde, können nämlich die Aufnahmen verschiedener Absorptionsserien nicht miteinander verglichen werden. Deshalb wurde die Meßreihe 2 nach der oben beschriebenen Methode der Halbzylinder durchgeführt, wobei auf jeder Aufnahme die aus der freien Pb-Seite einerseits und aus dem Al-Halbzylinder andererseits austretenden Elektronen unter denselben Bedingungen erfaßt werden konnten.

Tabelle 4 gibt die experimentellen Werte wieder.

Tabelle 4. Messungen nach der Halbzylindermethode.

Anzahl der Elektronen auf der freien Seite. Erzeugungsschicht 4,5 mm Pb	Dicke der Al-Halbzylinder	Anzahl der Elektronen auf der Al-Seite	$\frac{e^-_{abs}}{e^-_{frei}} = \frac{J}{J_0}$
700	0,75 mm Al	646	92,0 % ± 5,0
901	2,00 „ Al	759	84,0 % ± 4,5
826	4,00 „ Al	617	74,7 % ± 3,9
683	7,00 „ Al	541	79,0 % ± 4,5

Die Meßreihe 2 wurde auch zur Vergrößerung des Zahlenmaterials der Tabellen 1 und 3 herangezogen, indem jede Seite der Zylinderanordnung für das Verhältnis Positronen zu Elektronen getrennt ausgezählt wurde.

In Fig. 5 ist mit Hilfe der Tabellen 3 und 4 die Abhängigkeit der Anzahl der beobachteten Elektronen und Positronen von der dem Pb-Zylinder vorgeschalteten Al-Schichtdicke graphisch aufgetragen. Sämtliche Werte sind auf 100 Elektronen, die auf der freien Pb-Seite heraustreten, bezogen. Durch diese Festsetzung ist zugleich die Intensität der γ-Strahlung bestimmt. Die Elektronenkurve gibt direkt die Werte der Tabelle 4 wieder, da diese ja schon auf 100 Elektronen auf der freien Pb-Seite bezogen sind, während die Positronenkurve durch Multiplikation der Ausbeuteverhältnisse der Tabelle 3 mit den Werten der Elektronenkurve entsteht. Zur Positronenkurve gehört die rechte Ordinatenskale.

Aus der Fig. 5 können wir zunächst die Sättigungswerte J bzw. J' für dicke Al-Schichten ablesen, wodurch wir nach Gleichung (4) erhalten.

$$\frac{\alpha}{\varkappa} = 76\ \%, \qquad \frac{\alpha'}{\varkappa'} = 3{,}5\ \%.$$

Zur Bestimmung des übrigen Verlaufs der Kurven benötigen wir die Absorptionskoeffizienten $\varkappa_{Al}$ und $\varkappa'_{Al}$. Setzen wir hierfür nach Ausprobieren die Werte

$$\varkappa_{Al} = 5{,}7\ \text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \varkappa'_{Al} = 12\ \text{cm}^{-1}$$

ein, so schmiegen sich die nach den Gleichungen (2) errechneten Kurven den experimentellen Werten gut an, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist.

Wir vergleichen unsere Absorptionskoeffizienten mit den von Thibaud (l. c.) bestimmten Werten:

$$\varkappa_{Al} = 37\ \text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \varkappa'_{Al} = 22{,}4\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Differenz dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Thibaudschen Methode (der Trochoide) noch Elektronen (größtenteils Sekundärelektronen) und Positronen kleiner Energie, d. h. unterhalb der bei unseren Messungen festgesetzten Minimalenergie von $0{,}15 \cdot 10^6$ e-Volt zur Wirkung kommen.

Wir können jetzt mit Hilfe der Absorptionskoeffizienten und der für große Dicken gemessenen Ausbeuteverhältnisse, die — wie schon oben bemerkt — die Werte von $\alpha/\varkappa$ und $\alpha'/\varkappa'$ festlegen, die *wahren* Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen für Al bestimmen:

$$\left(\frac{\alpha'}{\alpha}\right)_{Al} = \frac{\left(\frac{\alpha'}{\varkappa'}\right)_{Al} \cdot \varkappa'}{\left(\frac{\alpha}{\varkappa}\right)_{Al} \cdot \varkappa}. \qquad (5)$$

Wir setzen die obigen Werte ein:

$$\left(\frac{\alpha'}{\alpha}\right)_{Al} = \frac{3{,}5 \cdot 12}{76 \cdot 5{,}7} = 9{,}7\ \%.$$

Entsprechend können wir für Ni, Au und Pb schreiben:

$$\left(\frac{\alpha'}{\alpha}\right)_{Ni} = \frac{7{,}9 \cdot 12}{100 \cdot 5{,}7} = 16{,}6\ \%,$$

$$\left(\frac{\alpha'}{\alpha}\right)_{Au} = \frac{11{,}7 \cdot 12}{100 \cdot 5{,}7} = 24{,}6\ \%,$$

$$\left(\frac{\alpha'}{\alpha}\right)_{Pb} = \frac{9{,}5 \cdot 12}{100 \cdot 5{,}7} = 20{,}0\ \%.$$

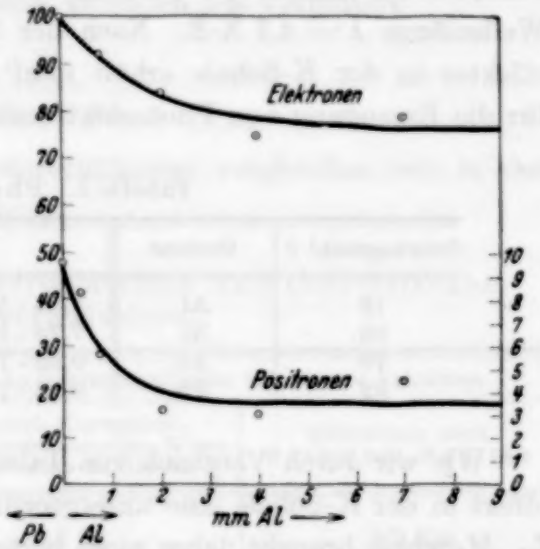


Fig. 5. Anzahl der austretenden Partikel (Elektronen bzw. Positronen) als Funktion der vor den Pb-Zylinder vorgeschalteten Al-Schichtdicke. Zur unteren Kurve gehört die rechte Ordinatenskale.

Vorausgesetzt wird dabei allerdings, daß das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten $\varkappa'/\varkappa$ für alle Elemente gleich bleibt.

Diese Voraussetzung ist im wesentlichen äquivalent der Annahme, daß unter den hier betrachteten Verhältnissen die Vernichtung der Positronen durch Zerstrahlung keine erhebliche Rolle spielt[1]). Den Absorptionskoeffizienten für Elektronen kann man bekanntlich näherungsweise darstellen als Produkt einer Funktion von Dichte und Ordnungszahl × einer Funktion der Geschwindig-

[1]) Vgl. auch H. Bethe, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 129, 1935.

keit. Da nun die Geschwindigkeit der Positronen und Elektronen nahezu unabhängig vom Material sein dürfte, in dem sie erzeugt werden, müssen schließlich Dichte und Geschwindigkeit bei der Bildung des Quotienten $\varkappa'/\varkappa$ herausfallen.

Die so berechneten wahren Ausbeuteverhältnisse für Al, Ni, Au und Pb entsprechen so dünnen Schichten dieser Elemente, daß alle darin gebildeten Positronen und Elektronen heraustreten können.

V. Vergleich der gemessenen wahren Ausbeuteverhältnisse mit der Theorie.

1. Im folgenden wollen wir die Ausbeuteverhältnisse für Al, Ni, Au und Pb für die einzelnen Absorptionsprozesse, welche die γ-Strahlung in Materie erleidet, theoretisch bestimmen.

Bekanntlich werden γ-Strahlen je nach ihrer Härte in verschiedenem Verhältnis durch Photoeffekt, Compton-Effekt und Bildung von Elektronenpaaren absorbiert. Wir berechnen die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Prozesse für unsere γ-Strahlung der Energie $2{,}62 \cdot 10^6$ e-Volt und der Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E. Nach der Sauterschen Theorie[1]) des Photoeffektes in der K-Schale erhält man folgende Wirkungsquerschnitte σ_{Ph} für die Erzeugung von Photoelektronen durch unsere γ-Strahlung:

Tabelle 5. Photoeffekt.

Ordnungszahl Z	Element	σ_{Ph}
13	Al	$7{,}84 \cdot 10^{-34} \cdot Z^5 = 0{,}029 \cdot 10^{-26}$ cm²
28	Ni	$7{,}78 \cdot 10^{-34} \cdot Z^5 = 1{,}34 \cdot 10^{-26}$ cm²
79	Au	$6{,}93 \cdot 10^{-34} \cdot Z^5 = 2{,}13 \cdot 10^{-24}$ cm²
82	Pb	$6{,}85 \cdot 10^{-34} \cdot Z^5 = 2{,}54 \cdot 10^{-24}$ cm²

Wie wir durch Vergleich von Tabelle 5 und 6 sehen, spielt der Photoeffekt in der K-Schale eine untergeordnete Rolle. Der Photoeffekt an der L-, M-Schale braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

Die Wirkungsquerschnitte σ_C für den Compton-Effekt berechnen wir nach der bekannten Formel von Klein und Nishina[2]). Wir bekommen folgende Zahlenwerte:

Tabelle 6. Compton-Effekt.

Ordnungszahl Z	Element	σ_C
13	Al	$1{,}24 \cdot 10^{-25} \cdot Z = 161 \cdot 10^{-26}$ cm²
28	Ni	$1{,}24 \cdot 10^{-25} \cdot Z = 347 \cdot 10^{-26}$ cm²
79	Au	$1{,}24 \cdot 10^{-25} \cdot Z = 9{,}80 \cdot 10^{-24}$ cm²
82	Pb	$1{,}24 \cdot 10^{-25} \cdot Z = 10{,}16 \cdot 10^{-24}$ cm²

[1]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **11**, 454, 1931. — [2]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1928; vgl. auch Sauter, l. c.

Die Wirkungsquerschnitte σ_P für die Pärchenbildung aus γ-Strahlen haben Bethe und Heitler (l. c.) mit Hilfe der Diracschen Theorie untersucht. Auf Grund ihrer Rechnungen erhält man folgende Zahlenwerte:

Tabelle 7. Pärchenbildung.

Ordnungszahl Z	Element	σ_P
13	Al	$3{,}45 \cdot 10^{-28} \cdot Z^2 = 5{,}83 \cdot 10^{-26}$ cm^2
28	Ni	$3{,}45 \cdot 10^{-28} \cdot Z^2 = 27{,}06 \cdot 10^{-26}$ cm^2
79	Au	$3{,}45 \cdot 10^{-28} \cdot Z^2 = 2{,}15 \cdot 10^{-24}$ cm^2
82	Pb	$3{,}45 \cdot 10^{-28} \cdot Z^2 = 2{,}32 \cdot 10^{-24}$ cm^2

Die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte geben zugleich die Verhältnisse der bei diesen Prozessen ausgelösten Teilchenzahlen. Da unsere experimentellen Ausbeutebestimmungen das Verhältnis der Anzahl der Positronen zu der Anzahl aller Elektronen (Compton-, Photo- *und* Pärchen-*elektronen*) angeben, so müssen wir zum Vergleich das Verhältnis

$$\frac{\sigma_P}{\sigma_C + \sigma_P + \sigma_{Ph}}$$

bilden. Diese *theoretischen* Ausbeuteverhältnisse vergleichen wir in der Tabelle 8 mit den gemessenen Werten.

Tabelle 8. Vergleich der experimentellen und theoretischen Ausbeuteverhältnisse.

Element	Ausbeuteverhältnisse bei dicken Schichten	Ausbeuteverhältnisse bei dünnen Schichten	
		durch Korrektion der experimentellen Werte für dicke Schichten	theoretisch nach Bethe und Heitler
Al	4,6 % ± 1,1	9,7 %	3,5 %
Ni	7,9 % ± 0,9	16,6 %	7,2 %
Au	11,7 % ± 0,9	24,6 %	15,3 %
Pb	9,5 % ± 0,5	20,0 %	15,4 %
Al		2,9 % *)	3,5 %
Pb		10,5 % *)	15,4 %
Pb	9,0 %	12—15 % **)	15,4 %

*) Anderson. — **) Chadwick, Blackett, Occhialini.

Die gemessenen und berechneten Ausbeuteverhältnisse zeigen sowohl bezüglich der Absolutwerte als auch bezüglich der Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z jedenfalls größenordnungsmäßige Übereinstimmung. Die Andersonschen Werte sind direkt an *dünnen* Schichten von 0,5 mm Al bzw. 0,25 mm Pb gemessen. Es besteht die Möglichkeit, daß unsere korri-

gierten Absolutwerte sämtlich um einen konstanten Faktor verschoben sind, da der Zahlenwert $\varkappa'/\varkappa = 2{,}1$ für das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet ist (vgl. auch Fig. 5).

2. Während der erste Teil dieses Abschnittes sich nur auf Ausbeuteverhältnisse von Positronen zu Elektronen bezog, wollen wir nunmehr aus unseren Beobachtungen das Verhältnis der Positronenausbeuten von Pb zu Al ermitteln. Es ist zunächst:

$$\frac{\alpha'_{\mathrm{Pb}}}{\alpha'_{\mathrm{Al}}} = \frac{\left(\frac{\alpha'}{\varkappa'}\right)_{\mathrm{Pb}}}{\left(\frac{\alpha'}{\varkappa'}\right)_{\mathrm{Al}}} \cdot \frac{\varkappa'_{\mathrm{Pb}}}{\varkappa'_{\mathrm{Al}}}. \tag{6}$$

Wir setzen nun voraus, daß die Absorptionskoeffizienten der Elemente für Positronen von der Ordnungszahl in derselben Weise abhängen wie die Absorptionskoeffizienten für Elektronen. Der *Massen*absorptionskoeffizient (μ/ϱ) wächst, wie Crowther[1]) zeigen konnte, für hinreichend hohe Geschwindigkeiten beim Übergang von Al zu Pb um einen Faktor von etwa 2,06. Weiterhin wollen wir von den Ausbeuten α' pro Volumeneinheit übergehen zu den Ausbeuten bzw. Wirkungsquerschnitten pro Atom. Dann sind als $\varkappa'$ in (6) die *atomaren* Absorptionskoeffizienten (Massenabsorptionskoeffizient $\times$ Atomgewicht A) einzusetzen.

Wir bekommen also schließlich für das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte:

$$\frac{\sigma_{\mathrm{P,\,Pb}}}{\sigma_{\mathrm{P,\,Al}}} = \frac{\left(\frac{\alpha'}{\varkappa'} \cdot \frac{\mu}{\varrho} \cdot A\right)_{\mathrm{Pb}}}{\left(\frac{\alpha'}{\varkappa'} \cdot \frac{\mu}{\varrho} \cdot A\right)_{\mathrm{Al}}} = \frac{9{,}5}{3{,}5} \cdot 2{,}06\,\frac{207}{27} = 43. \tag{7}$$

Während der theoretische Wert nach Bethe und Heitler (l. c.)

$$\frac{\sigma_{\mathrm{P,\,Pb}}}{\sigma_{\mathrm{P,\,Al}}} = \left(\frac{82}{13}\right)^2 = 40$$

ist. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist besser als man erwarten konnte.

Der aus der Theorie folgende Gang von $\sigma_P \sim Z^2$ ist schon früher von Heiting[2]) bei Beobachtungen über die Rekombinations-γ-Strahlung der Positronen gefunden worden.

---

[1]) J. A. Crowther, Phil. Mag. **12**, 379, 1906. — [2]) Th. Heiting, ZS. f. Phys. **87**, 127, 1934.

Zusammenfassung.

1. Eine Wilsonsche Nebelkammer wurde konstruiert, deren Expansionsvorrichtung vollkommen von dem eigentlichen Nebelraum getrennt ist. Expansions- und Auslösungsvorrichtung werden pneumatisch betätigt (Abschnitt I, Fig. 1 und 2).

2. Mit dieser Nebelkammer sind die praktischen Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen bestimmt worden, die durch die harte Komponente der ThC''-γ-Strahlung von $2{,}62 \cdot 10^6$ e-Volt in dicken Schichten von Al, Ni, Au und Pb ausgelöst werden (Tabelle 1).

3. Ferner wurden die Absorptionskoeffizienten für die Positronen und Elektronen in Al bestimmt (Tabelle 3 und 4), mit deren Hilfe die wahren Ausbeuteverhältnisse für Al, Ni, Au und Pb (für dünne Schichten) berechnet werden konnten (Abschnitt IV).

4. Aus den Wirkungsquerschnitten des Compton-Effektes σ_C (Tabelle 6), der Pärchenbildung σ_P (Tabelle 7) und des Photoeffektes σ_{Ph} (Tabelle 5) für unsere γ-Strahlung konnten die Ausbeuteverhältnisse der Positronen zu den Elektronen durch Bildung des Quotienten $\frac{\sigma_P}{\sigma_C + \sigma_P + \sigma_{Ph}}$ berechnet werden. Der Vergleich dieser Werte mit den gemessenen ergab größenordnungsmäßige Übereinstimmung (Tabelle 8).

5. Nach der Theorie von Bethe und Heitler verhalten sich die Positronenausbeuten zweier Elemente pro Atom wie die Quadrate ihrer Kernladungszahlen. Der Vergleich des gemessenen Verhältnisses der Positronenausbeuten von Pb und Al mit dem theoretischen Wert ergab gute Übereinstimmung (Abschnitt V).

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Freiherr Rausch von Traubenberg, für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr. Unsöld bin ich für wertvolle Diskussionen, zu denen er jederzeit gern bereit war, zu besonderem Danke verpflichtet.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, im April 1935.

Über die Charakteristik von Hochvakuumphotozellen mit Sekundärstrahlung.

Von **P. Görlich** in Dresden.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1935.)

Es werden die Stromspannungskurven von Hochvakuumphotozellen mit Sekundärkathoden aufgenommen. Dabei ergibt sich eine Vergrößerung des normalen Sättigungsstromes durch die sekundär ausgelösten Elektronen.

Beim Auftreffen primärer Kathodenstrahlung auf Materie entsteht aus letzterer eine neue Kathodenstrahlung, die als Sekundärstrahlung bezeichnet wird[1]). Die Geschwindigkeit der sekundär ausgelösten Elektronen ist abhängig von der Geschwindigkeit der Primärelektronen. Ohne Einfluß auf die Sekundärstrahlung ist die Art der Auslösung der Primärelektronen. Bei Elektronenröhren tritt durch die Sekundäremission eine Änderung der normalen Charakteristik ein[2]). Erwünscht ist die Verstärkung des primären Glühelektronenstromes[3]), unerwünscht hingegen sind Störungserscheinungen, besonders bei Senderöhren für die Gittergleichstromtelephonie[4]).

Suhrmann[5]) hat auf Grund der Hullschen Anordnung vorgeschlagen, in einer normalen Photozelle eine Sekundärkathode anzubringen, um zu einer Verstärkung des Photostromes durch Sekundärelektronen zu kommen. In letzter Zeit hat durch die Farnsworthsche Fernsehmethode[6]) gerade diese Verstärkungsart an Bedeutung wesentlich zugenommen. Es ist damit im Gegensatz zur gasgefüllten Photozelle eine trägheitslose Verstärkung des primären Elektronenstromes zu erreichen[7]). Wegen der geringen Empfindlichkeit durchsichtiger Kathoden[8]) ist ohne Verstärkung bei direktem Fernsehen überhaupt nicht auszukommen. Kluge gibt $\sim 3\mu$ Amp./Lumen für eine durchsichtige Kathode an.

---

[1]) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. 1918, S. 133ff. — [2]) H. G. Möller, Die Elektronenröhren, 1929, S. 245ff. — [3]) I. Langmuir, Gen. El. Rev. **23**, 503, 1920; A. W. Hull, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **42**, 1013, 1923; W. Molthan, ZS. f. techn. Phys. **14**, 527, 1933. — [4]) H. Simon, ZS. f. techn. Phys. **8**, 444, 1927. — [5]) H. Simon u. R. Suhrmann, Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, 1932, S. 101. — [6]) Ph. T. Farnsworth, Journ. Frankl. Inst. **218**, 411, 1934. — [7]) Leider ist mir erst nach Abfassung vorliegender Arbeit der Aufsatz von H. Jams u. B. Salzberg (Proc. Inst. Radio Eng. **23**, 55, 1935) bekannt geworden. Dort sind ebenfalls Messungen an Photozellen mit Sekundärkathode und Frequenzkurven solcher Zellen veröffentlicht. — [8]) W. Kluge, ZS. f. Phys. **93**, 789, 1935; G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves u. C. F. Veenemans, Physica **1**, 297, 1934.

Im folgenden soll gezeigt werden, welche Änderung die Strom-Spannungscharakteristiken von Zellen mit Sekundäremission erfahren.

1. Versuchszelle und Schaltung. In der schematischen Fig. 1 ist die Zelle im Schnitt dargestellt. K ist die Photokathode, aus der bei Belichtung die Primärelektronen austreten, A eine stabförmige Anode und S die Sekundärkathode, die aus zwei untereinander verbundenen Platten besteht. Die Belichtung von K erfolgt durch die beiden Platten S hindurch. Als

Fig. 1. Versuchszelle.

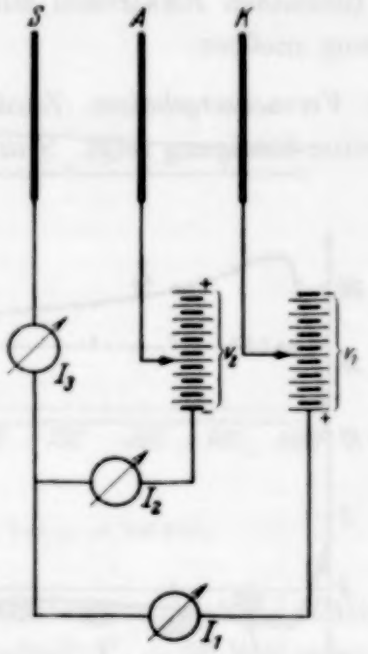


Fig. 2. Schaltung.

Material für die Sekundärkathode diente Aluminium- und Molybdänblech. Bei der Herstellung der Zellen ergibt sich von selbst, daß die Sekundärkathode mit lichtempfindlichem Material, in diesem Falle Caesium, über-

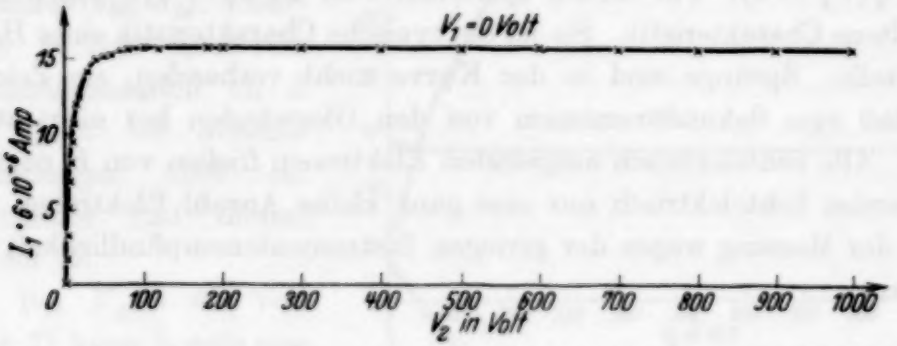


Fig. 3. Strom-Spannungskurve einer Hochvakuumphotozelle mit Sekundärkathode.

zogen wird. Dadurch tritt eine günstige Herabsetzung der Austrittsarbeit für die Sekundärelektronen ein. Die Photokathoden K bestanden aus Cs—Cs_2O-Schichten, wie sie schon früher beschrieben worden sind[1]).

[1]) P. Görlich, ZS. f. Phys. **85**, 128, 1933.

In der Fig. 2 ist das verwendete Schaltbild wiedergegeben. Die veränderlichen Vorspannungen V_1 und V_2 liegen sowohl im Photokathoden-Anodenkreis, als auch im Photokathoden-Sekundärkathodenkreis, und zwar so, daß A gegen K positiver ist als S gegen K. Die außerhalb der Zelle fließenden Elektronen sind durch I_1, I_2 und I_3 nach Größe und Richtung meßbar.

2. Versuchsergebnisse. Zunächst muß geprüft werden, ob die Versuchszelle reine Sättigung zeigt. S und K erhalten gleiche negative Vorspannung

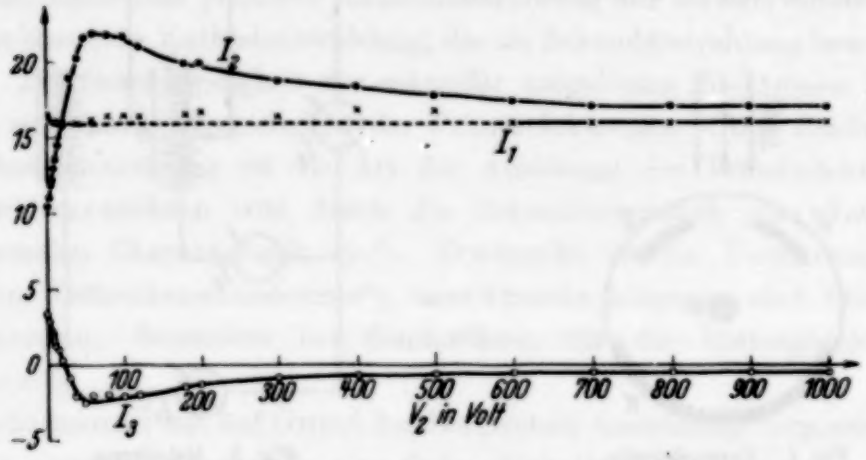


Fig. 4. Strom-Spannungskurven bei $v_1 = 50$ Volt.

(Fig. 4 bis 7: $J_1 = 6 \times 10^{-6}$; $J_2 = 5{,}8 \times 10^{-6}$; $J_3 = 10{,}3 \times 10^{-6}$ Amp.)

durch V_2 ($V_1 = 0$). Für diesen speziellen Fall ist $I_2 = I_1$. Fig. 3 zeigt die erhaltene Charakteristik. Sie ist die typische Charakteristik einer Hochvakuumzelle. Sprünge sind in der Kurve nicht vorhanden, ein Zeichen dafür, daß eine Sekundäremission von den Glaswänden her nicht stattfindet[1]). Alle lichtelektrisch ausgelösten Elektronen fließen von K nach A. An S werden lichtelektrisch nur eine ganz kleine Anzahl Elektronen frei, die sich der Messung wegen der geringen Instrumentenempfindlichkeit (I_3) entziehen.

---

[1]) F. M. Penning u. J. Moubis, Physica **2**, 55, 1935. In einer früheren Arbeit (R. Fleischer u. P. Görlich, ZS. f. Phys. **94**, 597, 1935) sind die zuerst von H. Geffcken (ZS. f. techn. Phys. **15**, 595, 1934) gefundenen Abnormitäten in der Charakteristik von Hochvakuumzellen mit „Durchbruchseffekt" entsprechend der Geffckenschen Deutung bezeichnet worden. Inzwischen ist jedoch von Penning und Moubis gezeigt worden, daß es sich um Sekundäremission an der Glaswand handelt.

Um die Sekundäremission nachzuweisen, wird S gegen K durch die Vorspannung V_1 positiv gemacht, und zwar so, daß A gegen K positiver als S gegen K wird. Die Ergebnisse sind in den Fig. 4 bis 7 dargestellt.

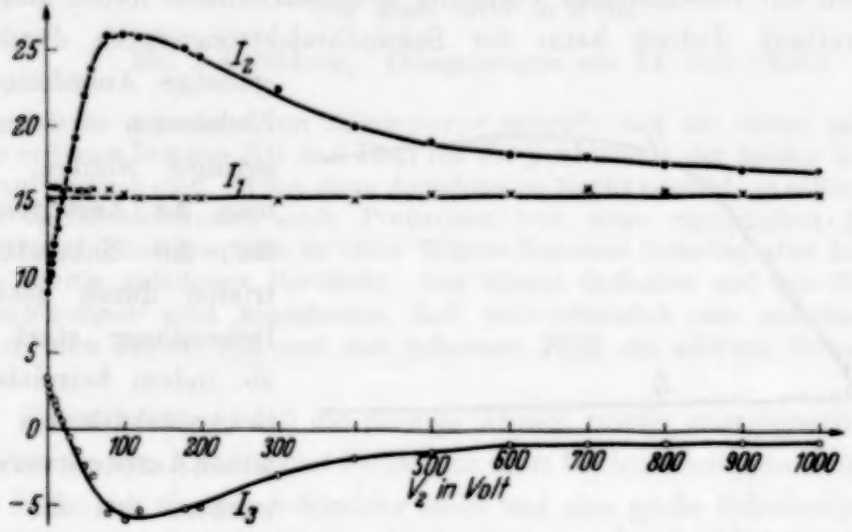


Fig. 5. Strom-Spannungskurven bei $v_1 = 100$ Volt.

$V_1 = 50$ Volt (Fig. 4) ergibt bei allen Werten von V_2 für I_1 Sättigung, wie nach Fig. 3 auch zu erwarten ist. Unterhalb $V_2 = 20$ Volt gelangt der größte Teil der an K ausgelösten Elektronen zur Anode. Nur ein kleiner Teil gelangt über S zur Messung (vgl. J_3). Oberhalb 20 Volt setzt die Sekundäremission an S ein, geht bei höheren Spannungen über ein Maximum und nimmt wieder ab.

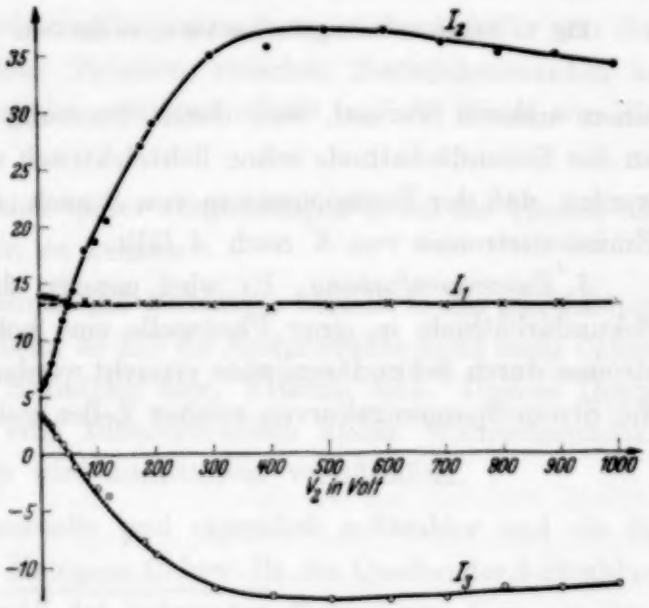


Fig. 6. Strom-Spannungskurven bei $v_1 = 400$ Volt.

Bei $V_2 = 600$ Volt (Fig. 7) kann bereits eine dreifache Verstärkung des normalen Sättigungsstromes erreicht werden, denn jedes Primärelektron hoher Geschwindigkeit kann mehrere Sekundärelektronen in S ablösen. Bei den Messungen (Fig. 4 bis 7) bestand die Sekundärkathode aus

Aluminium mit dünner Caesiumschicht. Verwendet man Molybdän als Sekundärkathode, so erhält man Kurven, die denselben Verlauf nehmen.

Zellen mit verschiedener Form der Sekundärkathode haben ähnlichen Kurvenverlauf. Jedoch kann der Sekundärelektronenstrom durch ungünstige Anordnung der Elektroden wesentlich geringer werden. Setzt man die Austrittsarbeit für die Sekundärelektronen durch geeignete Behandlung stark herab, indem beispielsweise Sekundärkathoden desselben Aufbaues verwandt werden, den die lichtelektrischen Kathoden im vorliegenden Falle haben, so können wesentlich höhere Verstärkungsgrade erzielt werden. Die Charakteristiken solcher Zellen nehmen dann aber einen anderen Verlauf, weil durch Streuung des eingestrahlten Lichtes an der Sekundärkathode schon lichtelektrisch so viel Elektronen ausgelöst werden, daß der Emissionsstrom von S nach A in die Größenordnung des Emissionsstromes von K nach A fällt.

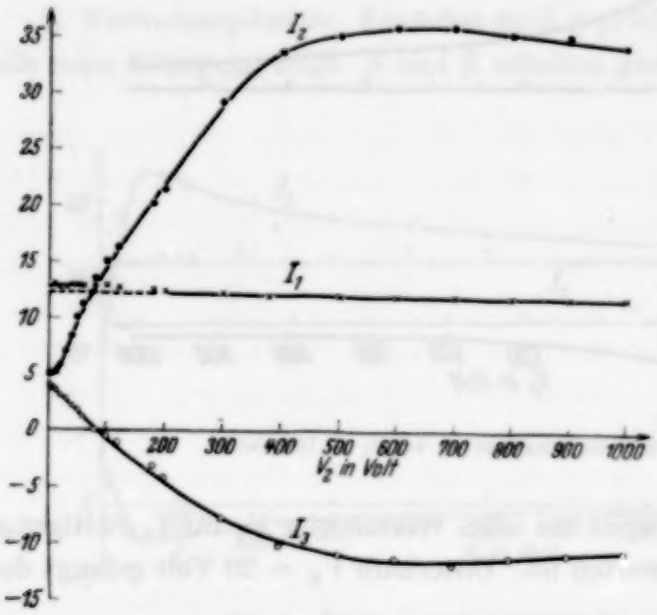


Fig. 7. Strom-Spannungskurven bei $v_1 = 600$ Volt.

3. Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß durch Anordnung einer Sekundärkathode in einer Photozelle eine hohe Verstärkung des Photostromes durch Sekundäremission erreicht werden kann und welchen Verlauf die Strom-Spannungskurven solcher Zellen nehmen.

Über die Radioaktivität von Kalium und Rubidium.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1935.)

Es wird die Annahme von Klemperer geprüft, daß die bisher unbekannten, sehr seltenen Isotope K_{19}^{40} und Rb_{37}^{89} für die β-Aktivität der beiden Alkalimetalle verantwortlich sind. Wenn diese Annahme zu Recht besteht, so sollte man neben den Zerfallselektronen auch Positronen von einer natürlichen β^+-Aktivität erwarten. Photographien in einer Wilson-Kammer lieferten aber keine Spuren von positiv geladenen Partikeln. Aus diesen Gründen und aus theoretischen Überlegungen wird geschlossen, daß wahrscheinlich ein unbekanntes, sehr seltenes Isotop K_{19}^{43} und das bekannte Rb_{37}^{87} die aktiven Isotope sind.

Es ist bekannt, daß die geringe Anzahl relativ energiereicher Zerfallselektronen von Kalium und Rubidium diese beiden Elemente weit außerhalb der Reihe der übrigen β-Strahler stellt und eine große Schwierigkeit für die Theorie des β-Zerfalls bedeutet. Solange man nur die natürliche Radioaktivität der schweren Elemente kannte, konnte man noch annehmen, daß eine genaue Theorie eine hinreichend starke Abhängigkeit der Zerfallskonstanten von der Kernladung ergeben würde, um diese Diskrepanz zu beheben; aber im Laufe des letzten Jahres wurde bei einer Reihe von künstlich radioaktiven leichten Elementen festgestellt, daß die von Sargent[1]) empirisch gefundene Relation zwischen Zerfallskonstanten und Maximalenergien der β-Strahler recht gut erfüllt ist, und damit war diese Möglichkeit hinfällig.

Drei Hypothesen wurden später vorgeschlagen[2]), um die Theorie ohne Zusatzannahmen anwenden zu können:

1. Der Zerfall von Kalium und Rubidium besteht in der gleichzeitigen Emission von zwei β-Partikeln, so daß die Endprodukte nicht mehr Calcium bzw. Strontium, sondern Scandium bzw. Yttrium sind. Diesem Doppelzerfall kommt natürlich eine außerordentlich kleine Wahrscheinlichkeit zu, die große Lebensdauer wird unmittelbar verständlich.

2. Die beiden Alkalimetalle sind eigentlich α-Strahler und die Zerfallsprodukte, Isotope der Halogene Cl bzw. Br, die Quellen der β-Strahlung. Die α-Strahlen haben gemäß der bekannten Formel von Gamow für so

[1]) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933. — [2]) Z. B. G. Gamow, Phys. ZS. **35**, 533, 1934; G. Beck u. K. Sitte, Nature **133**, 722, 1934.

langlebige Substanzen eine außerordentlich kleine Energie und wurden daher noch nicht nachgewiesen. — Die Endprodukte sind Argon- bzw. Kryptonisotope.

3. Die beiden Alkalimetalle zerfallen in instabile Calcium- bzw. Strontiumisotope und emittieren dabei entsprechend ihrer langen Lebensdauer sehr langsame β-Partikel. Die beobachteten raschen Elektronen sind die Zerfallselektronen von Calcium bzw. Strontium, und die zugehörigen Prozesse besitzen eine kurze Lebensdauer.

Die drei Prozesse könnten allerdings nicht, wie ursprünglich meist angenommen wurde, von dem bekannten Isotop K_{19}^{41} ausgehen, da nach 1. und 3. das Endprodukt ein Sc_{21}^{41} wäre, also ein Isotop, das den bekannten empirischen Aufbaugesetzen der stabilen Isotope widerspräche, und nach 2. aus dem α-Zerfall ein Cl_{17}^{37} hervorginge, das als stabil bekannt ist. Alle drei Prozesse wären aber denkbar, wenn das aktive Isotop mindestens die Masse 42 hätte.

Klemperer[1]) hat diese verschiedenen Möglichkeiten sehr sorgfältig geprüft und er kommt zu dem Schluß, daß keiner der vermuteten Prozesse tatsächlich existiert. Man muß also doch einen einfachen β-Zerfall annehmen, und Klemperer vertritt die Ansicht, daß zwei sehr seltene Isotope, K_{19}^{40} und Rb_{37}^{86}, deren Existenz sich mit den üblichen Methoden bisher nicht nachweisen ließ, für die Radioaktivität der beiden Alkalimetalle verantwortlich sind. Infolge ihrer geringen relativen Häufigkeit kann man die Zerfallskonstanten doch beträchtlich höher annehmen, als wenn K_{19}^{41} maßgebend wäre; Klemperer glaubt, daß die Theorie von Fermi[2]) bei der Annahme einer Spinänderung von $\Delta i = 4$ oder 5 die richtigen Werte liefern dürfte. Das ist allerdings bereits ein einzig dastehender großer Wert, und die Gründe, mit denen er diese Annahme rechtfertigen will, sind nicht sehr überzeugend.

Die Frage, welches Kaliumisotop das aktive ist, wurde schon vorher von Hevesy[3]) und seinen Mitarbeitern untersucht. Hevesy schließt aus dem Vergleich der Aktivität von Kaliumdestillaten verschiedenen Atomgewichts, daß Isotope mit den Massen 40, 41, 42 in Frage kommen oder vielleicht auch nur 41 und 42 — die Atomgewichtsbestimmungen sind nicht genau genug — aber ganz gewiß ein schwereres Isotop als 39. Da er aber später zeigen konnte, daß K_{19}^{42} sich auf verschiedene Weisen künstlich

[1]) O. Klemperer, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 638, 1935. — [2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934. — [3]) Z. B. G. Hevesy, M. Pahl u. R. Hosemann, Nature **134**, 377, 1934.

herstellen läßt[1]) und eine Halbwertszeit von etwa 16 Stunden hat, scheidet dieses Isotop von vornherein aus und es bleibt nur noch die Entscheidung zwischen den anderen. Auch dieser Befund spricht gegen die erwähnten drei Prozesse, wenn man nicht ein K_{19}^{43} annehmen will.

Falls aber wirklich Klemperers Isotop K_{19}^{40} das aktive Isotop ist, so wäre zu erwarten, daß es sowohl unter Elektronen-, als auch unter Positronenemission zerfallen würde. Denn nicht nur das Calciumisotop Ca_{20}^{40}, sondern auch das Argonisotop Ar_{20}^{40} sind als stabil bekannt. — Allgemein ist ein β-Zerfall stets dann zu erwarten, wenn die Differenz zwischen den Energiewerten des Anfangs- und Endkerns ΔE die Relation erfüllt:

$$\Delta E > (m + m')\, c^2, \tag{1}$$

wobei m und m' die Massen der beiden beteiligten Partikel sind, also Elektron und Neutrino nach Fermi oder Elektron und Positron nach Beck und Sitte[2]). Da nun Ar_{20}^{40} das Argonisotop mit der größten relativen Häufigkeit ist, also ganz gewiß sehr stabil und nahe dem „Tal der Kernbindungsenergiefläche" im Sinne von Gamows Betrachtungen über die empirischen Stabilitätsgrenzen der Kerne[3]), ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die Relation (1) für den Prozeß

$$K_{19}^{40} \rightarrow Ar_{18}^{40} + \varepsilon^+$$

nicht verletzt sein wird, wenn sie für den anderen Prozeß

$$K_{19}^{40} \rightarrow Ca_{20}^{40} + \varepsilon^-$$

richtig ist. Man sollte also eine natürliche Positronenaktivität von Kalium finden können.

Obwohl in Hevesys Laboratorium bereits danach gesucht wurde[4]), ist ein Nachweis einer β^+-Aktivität bisher nicht angegeben worden, und es war von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß eine solche doch existieren sollte. Trotzdem habe ich die Strahlung von Kalium noch einmal sehr genau auf das Vorkommen von positiven Elektronen geprüft. Dazu wurde, um eine möglichst große strahlende Oberfläche zu erzielen, auf einem einige Zentimeter langen Metallstreifen ein dünner Niederschlag von KCl angebracht und dieses Präparat in einer Wilson-Kammer untersucht. Günstig für diese Prüfung ist der Umstand, daß infolge der geringen Maximalenergie der β-Strahlen von Kalium (etwa 700000 e-Volt) keine aus Sekundärprozessen stammenden Positronen auftreten können.

---

[1]) G. Hevesy, Nature **135**, 96, 1935; G. Hevesy u. Hilde Levi, ebenda **135**, 580, 1935. — [2]) G. Beck u. K. Sitte, ZS. f. Phys. **86**, 105, 1933. — [3]) G. Gamow, ebenda **89**, 592, 1934. — [4]) G. Hevesy, W. Seith u. M. Pahl, ZS. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband, 1931.

Die verwendete Nebelkammer war dem von Wilson[1]) vor kurzem angegebenen kolbenlosen Modell nachgebildet. Sie ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Der eigentliche Versuchsraum wird von dem Glasring G, der Deckplatte D mit dem Fenster F und dem Netz N gebildet. Der untere Teil ist ganz aus Metall gebaut, die Schlußplatte P ebenso wie die oben aufgesetzte P_1 aus Eisen, da sie zugleich als Backen des Magneten dienen, und der Rest aus Messing. Durch den Hahn H wird zunächst Gas unter höherem Druck eingelassen, die Membran M nach innen gepreßt und der Hahn

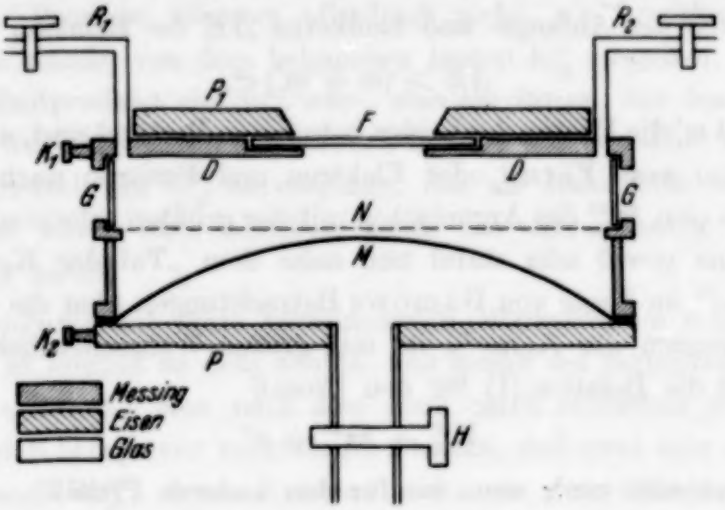


Fig. 1.

wieder geschlossen. Öffnet man dann den Hahn und läßt das Gas entweder in Luft oder in ein evakuiertes Vorratsgefäß austreten, so wird die Luft im Versuchsraum genügend expandiert, um Nebelbildung zu erzielen. (Die Membran ist in der Figur in gespanntem Zustand gezeichnet.) Die Ansatzrohre R_1 und R_2 dienen dazu, um im Versuchsraum den Druck beliebig einstellen zu können. Die Beobachtung bzw. photographische Aufnahme erfolgt durch das Fenster F. Zwischen den Klemmen K_1 und K_2 wird in der üblichen Weise ein elektrisches Feld angelegt, das beim Öffnen des Hahnes automatisch abgeschaltet wird (Fig. 1).

Da mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß die Positronen nur kleine Energien besitzen, wurden die Aufnahmen zum Teil bei verringertem Druck im Versuchsraum ausgeführt. Leider besaß die Apparatur noch einige kleine Unvollkommenheiten, die trotzdem den Nachweis von Partikeln mit kleinerer Energie als etwa 15- bis 20000 e-Volt nicht ermöglichten.

[1]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 88, 1933.

Unter insgesamt etwa 200 beobachteten Spuren befand sich keine einzige, die von einem positiv geladenen Partikel herrühren konnte. Man kann also sicher sagen, daß keine Positronenstrahlung mit einer Energie von mehr als 20000 e-Volt vorhanden ist. Wenn allerdings eine β^+-Strahlung mit einer derartigen Maximalenergie emittiert würde, so wäre, selbst wenn der Zerfallsprozeß „normal" wäre, also einem der bekannten Sargentschen Äste angehören würde, die Zerfallskonstante schon so klein, daß man viel mehr Spuren untersuchen müßte, um einige Partikel zu finden, deren Energie nahe an der Maximalenergie liegt und die man daher gerade noch nachweisen könnte. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, daß eine so schwache β^+-Aktivität doch existiert. Man kennt zwar eine γ-Strahlung von Kalium, deren Energie bei 500000 e-Volt liegt und die demnach gerade als Produkt der Zerstrahlung der Positronen am Ende ihrer Bahn gedeutet werden könnte, aber sie scheint homogen zu sein, und außerdem muß Kalium auch eine *primäre* γ-Strahlung besitzen, da bekanntlich die Verteilungskurve der Zerfallselektronen zwei deutliche Maxima aufweist. Gegen die Existenz einer so langsamen Positronenstrahlung spricht schließlich auch die Tatsache, daß bei keinem der anderen β-Strahler die Maximalenergie kleiner ist als etwa 200000 e-Volt.

Wenn nun die Positronenstrahlung nicht existiert, dann ist nach dem oben Erwähnten die Annahme Klemperers, daß K_{19}^{40} das aktive Isotop ist, zumindest sehr fraglich geworden, und man muß eine andere Lösung suchen. K_{19}^{42} scheidet sofort aus; K_{19}^{41}, das bekannte Isotop, führt erstens wieder zu der extrem hohen Lebensdauer, die man durch die Annahme eines sehr seltenen Isotops verringern konnte, und zweitens ist das Zerfallsprodukt Ca_{20}^{41} in Widerspruch zu den empirischen Regeln für den Aufbau des Isotopensystems, wie sie in letzter Zeit von Mattauch[1]) und dem Verfasser geprüft wurden. Ganz allgemein ließ sich feststellen, daß bei den Elementen mit gerader Kernladungszahl außer einer Gruppe von drei, bzw. bei den schweren Elementen fünf, von je um eine Masseneinheit verschiedenen Kernen nur weitere mit je um zwei Einheiten größerer Masse möglich sind. Diese Gruppen bilden die Isotope mit dem mittleren Atomgewicht; für Calcium werden als mögliche Isotope die mit den Massen 40, 42, 43, 44, 46 angegeben, die auch größtenteils bekannt sind. Ein Isotop 41 dagegen läge auf einem „Heisen-Berg" und wäre kaum stabil; andererseits hat aber Klemperer gerade festgestellt, daß sich eine Aktivität von Calcium, das bei Anwesenheit einer größeren Kaliummenge ausgefällt

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **91**, 361, 1934; K. Sitte, ebenda, erscheint demnächst.

wurde, nicht im mindesten zeigt. — Allerdings muß man sagen, daß eine Ausnahme in der erwähnten Regelmäßigkeit der Isotopenfolge, wenn überhaupt, so bei Calcium möglich wäre, da dieses zu den wenigen Elementen gehört, bei denen das leichteste Isotop das häufigste ist, statt, wie in der Regel, ein mittleres. Immerhin ist das kein hinreichender Grund, die Existenz eines Ca_{19}^{41} als sicher oder nur sehr wahrscheinlich anzusehen, da man nur die Nachbarisotope nachgewiesen hat.

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß weder K_{19}^{40} noch K_{19}^{41}, noch K_{19}^{42} für die natürliche Radioaktivität von Kalium verantwortlich sein kann. Als einziger gangbarer Ausweg erscheint demnach die Annahme eines sehr seltenen, instabilen Isotops K_{19}^{43}, das wegen seiner geringen relativen Häufigkeit, ebenso wie es für das Isotop 40 vermutet wurde, bisher mit den üblichen Methoden nicht nachgewiesen wurde und auch wohl nicht nachgewiesen werden kann. Jedenfalls ist seine Existenz weder im Widerspruch mit den Messungen von Hevesy, die ja nur ergeben, daß die Masse des aktiven Isotops mindestens 40 (oder 41) sein muß, noch mit anderen Experimenten. Ferner ist das Endprodukt das bekannte Ca_{20}^{43}. Außerdem kann man die Zerfallskonstante, ebenso wie beim K_{19}^{40} Klemperers, um einen wesentlichen Faktor größer annehmen, als es ursprünglich geschah.

An Rubidium wurden bisher keine Messungen angestellt. Auch hier müßte man Elektronen und Positronen erwarten gemäß

$$Rb_{37}^{86} \rightarrow Sr_{38}^{86} + \varepsilon^- \quad \text{und} \quad Rb_{37}^{86} \rightarrow Kr_{36}^{86} + \varepsilon^+.$$

Allerdings ist diesmal der zweite Prozeß nicht ganz so sicher wie im Falle vom Kalium, da das Kryptonisotop Kr_{36}^{86} nur mit einer relativen Häufigkeit von etwa 17% vorkommt; da aber bei Strontium das Isotop Sr_{38}^{86} gar nur etwa 10% ausmacht, wäre eine Positronenemission doch wahrscheinlich. Gegen ihre Existenz spricht aber schon die Tatsache, daß keine γ-Strahlen von einem Zerstrahlungsprozeß vorhanden zu sein scheinen.

Dagegen liegt hier, außer dem kleinen Wert der Zerfallskonstanten, kein Grund gegen die alte Annahme vor, daß Rb_{37}^{87} das aktive Isotop sein soll. Im Gegenteil: gerade Rb_{37}^{87} bildet eine der wenigen experimentell sichergestellten Ausnahmen der Auswahlregel Mattauchs (l. c.) nach der es keine stabilen Isobaren mit um eine Einheit verschiedener Masse gibt. Das ist ein sehr starkes Argument für die Annahme, daß Rb_{37}^{87} das radioaktive Isotop ist. — Ein dem K_{19}^{43} analoges Rb_{37}^{89} ist nicht nur überflüssig, sondern höchst unwahrscheinlich, da das entsprechende Strontiumisotop Sr_{38}^{89} fehlt. Doch ist ja die Elektronenzahl von Rubidium beträchtlich größer als die von Kalium, so daß recht gut angenommen werden kann, daß der

Zerfall von K_{19}^{43} und von Rb_{27}^{87} analoge Prozesse — d. h. solche mit gleicher Spinänderung Δi — darstellen. Ob jedoch die Annahme von $\Delta i = 4$ oder 5, wie Klemperer hofft, alle Schwierigkeiten beseitigt, muß man dahingestellt sein lassen. Die Gründe, mit denen er diese hohen Werte plausibel machen will — und die sich natürlich ganz ähnlich auch auf den Zerfall von K_{19}^{43} anwenden lassen —, sind wohl nicht sehr überzeugend. Es bleibt vor allem unverständlich, warum eine Reihe ganz analog gebauter Kerne, wie man sie bei den Versuchen über künstliche Radioaktivität erzeugen kann, sämtlich kurzlebig sind — also mit kleinem Δi zerfallen.

Eine Entscheidung über die Frage, welches das β-aktive Kaliumisotop ist, könnte wohl nur eine äußerst langwierige und sorgfältige Wiederholung der Messungen an angereicherten Kaliumdestillaten bringen, wie sie Hevesy bereits einmal ausgeführt hat, oder eine sehr genaue Messung des Atomgewichts von Calcium aus alten kaliumhaltigen Gesteinen. Die Existenz von K_{19}^{43} müßte sich in einer kleinen Erhöhung des Atomgewichts von Calcium zeigen, und man könnte vielleicht umgekehrt aus dem Atomgewicht die relative Häufigkeit dieses Isotops aus der Lebensdauer schätzen. Hevesy berichtet über eine derartige Messung, bei der sich innerhalb der Versuchsfehler keine Änderung des Atomgewichts von Calcium zeigt — das spräche für das Isotop K_{19}^{40} — doch sind die Atomgewichtsbestimmungen in diesen Experimenten noch nicht präzise genug.

Prag, Physikal. Institut d. deutschen Universität, Juli 1935.

Über den Stoß sehr rascher, schwerer Teilchen.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1935.)

Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß die primäre Ultrastrahlung aus schweren Teilchen (Protonen) hoher Energie besteht, wird der Stoß solcher rascher, schwerer Teilchen auf ruhende, freie Elektronen untersucht, um die Energie und Zahl der Sekundärelektronen zu erhalten, die beim Durchgang schwerer Ultrastrahlungsteilchen durch Materie zu erwarten wären. — Zunächst wird aus dem relativistischen Energie- und Impulssatz streng die maximale Energie berechnet, die von einem schweren Teilchen der Ruhmasse M_0 auf ein Elektron der Ruhmasse m_0 beim Stoß übertragen werden kann. Diese ergibt sich *nicht*, wie klassisch, zu dem $4\,m_0/M_0$ fachen der Energie des stoßenden Teilchens, sondern zu einem mit steigender Energie immer mehr ansteigendem Bruchteil, der sich für unendliche Energie dem Wert 1 nähert. — Dann wird in der Näherung eines gegenüber dem Elektron unendlich schweren Teilchens — eine Näherung, die für Protonen bis zu 10^{10} Volt sich als gut gerechtfertigt erweist — der wellenmechanisch-relativistische differentielle Wirkungsquerschnitt, und damit die Anzahl der in jedes Energieintervall fallenden Sekundärelektronen in sehr einfacher Weise abgeleitet, nämlich durch Übergang von der bekannten wellenmechanisch-relativistischen Rutherford-Streuformel, die für den Fall: „festes Streuzentrum, bewegte Elektronen" gilt, mittels einer Lorentz-Transformation auf den hier behandelten Fall: „ruhende Elektronen, bewegtes schweres Teilchen".

1. Einleitung. Soweit bisher Stoßvorgänge so schneller Partikel behandelt worden sind, daß *relativistisch* gerechnet werden mußte, war das spezielle Interesse immer den *Elektronen* zugewandt, als den einzigen Teilchen, die überhaupt in der Natur unter Geschwindigkeiten beobachtbar waren, für die die relativistische Behandlung eine wesentliche Abweichung vom klassischen Resultat ergab. Dies brachte es mit sich, daß in allen diesen Fällen [1]) die entwickelten Formeln sehr früh auf *gleiche Ruhmasse* des stoßenden und gestoßenen Teilchens spezialisiert wurden, nämlich auf die Ruhmasse des Elektrons.

Nachdem nun aber von Geiger [2]) die Möglichkeit diskutiert wird, daß die Ultrastrahlung primär aus Protonen sehr hoher Energie (Größenordnung 10^{10} Volt) besteht, ist es notwendig, auch die Formeln für den Stoß von Teilchen *verschiedener* Masse, insbesondere von rasch bewegten

---

[1]) Z. B. W. Bothe, ZS. f. Phys. **12**, 117, 1922; H. C. Wolfe, Phys. Rev. **37**, 591, 1931; F. C. Champion, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 630, 1932; vor allem auch bei Chr. Møller, ZS. f. Phys. **70**, 786, 1931 und Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932, wo zwar eine sehr allgemeine relativistische Stoßformel abgeleitet ist, aus der spezielle Folgerungen aber nur für *gleiche Massen* gezogen werden. — [2]) H. Geiger u. E. Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935.

Protonen auf ruhende Elektronen, explizit darzustellen, um auf diese Weise die Wirkung schwerer Teilchen hoher Geschwindigkeit beim Durchgang durch Materie kennenzulernen. Die Materie wird dabei als Wolke ruhender, freier Elektronen idealisiert. Der Einfluß der Bindung, der nach Siegert[1]) auch bei hohen Stoßenergien wesentlich bleibt, ist also bei diesen Rechnungen nicht berücksichtigt. Der hierdurch entstehende Fehler im Wirkungsquerschnitt wächst mit zunehmender Ordnungszahl des Absorbermaterials, dürfte aber bei den hier in Frage kommenden Energien selbst bei Blei noch nicht die *Größenordnung* der errechneten Wirkungsquerschnitte beeinflussen. Ebenfalls nicht berücksichtigt sind Abweichungen des Feldes des stoßenden schweren Teilchens vom Coulombschen Gesetz. Soweit die stoßenden Teilchen *Protonen*, also keine zusammengesetzten Kerne sind, wird diese Vernachlässigung sicher bis zu sehr kleinen Mittelpunktsabständen herunter erlaubt sein. Im übrigen ist in Abschnitt II völlig exakt, im Abschnitt III mit der — wie nachher gezeigt wird, erlaubten — Näherung eines unendlich schweren stoßenden Teilchens gerechnet.

II. Die Aussagen des Impuls- und Energiesatzes. Die Ruhmasse des ankommenden schweren Teilchens sei M_0, seine Geschwindigkeit und kinetische Energie vor dem Stoß $v\ (=\beta c)$, E nach dem Stoß $v'\ (=\beta' c)$, E'. Die Ruhmasse des im System des Beobachters ursprünglich ruhenden Elektrons sei m_0, seine Geschwindigkeit und kinetische Energie nach dem Stoß $v''\ (=\beta'' c)$, E''. Die Bedeutung der Winkel φ und ψ geht aus Fig. 1 hervor.

Es werden die Abkürzungen eingeführt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} &= \gamma, \\ \frac{1}{\sqrt{1-\beta'^2}} &= \gamma', \\ \frac{1}{\sqrt{1-\beta''^2}} &= \gamma'', \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

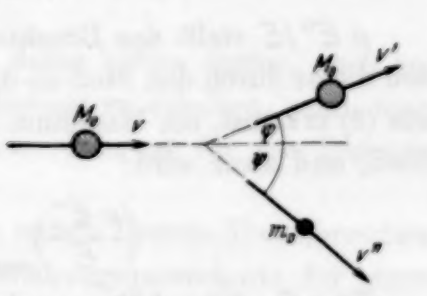


Fig. 1. Bedeutung der Stoßgrößen.

$$\frac{m_0}{M_0} = \mu. \quad (2)$$

Ferner wird später noch gesetzt:

$$\left.\begin{aligned} E &= \mathcal{E} \cdot M_0 c^2, \\ E' &= \mathcal{E}' \cdot M_0 c^2, \\ E'' &= \mathcal{E}'' \cdot m_0 c^2. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

[1]) A. Siegert, Ann. d. Phys. **21**, 503, 1934.

$\mathcal{E}$, $\mathcal{E}'$ und $\mathcal{E}''$ (dimensionslos) sind also die kinetischen Energien, auf die jeweilige Ruhenergie als Einheit bezogen.

Es gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E} &= \gamma - 1, \\ \mathcal{E}' &= \gamma' - 1, \\ \mathcal{E}'' &= \gamma'' - 1. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Aus dem Impuls- und Energiesatz ergeben sich nun die drei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \beta\gamma &= \beta'\gamma' \cos\varphi + \mu\beta''\gamma'' \cos\psi, \\ 0 &= \beta'\gamma' \sin\varphi - \mu\beta''\gamma'' \sin\psi, \\ \gamma &= \gamma' + \mu(\gamma'' - 1). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Eliminitation von φ und γ' liefert unter Benutzung von (1):

$$\gamma'' = \frac{(\mu+\gamma)^2 + (\gamma^2-1)\cos^2\psi}{(\mu+\gamma)^2 - (\gamma^2-1)\cos^2\psi} \tag{6}$$

und mittels der letzten der Gleichungen (5):

$$\gamma' = \frac{\gamma(\mu+\gamma)^2 - (\gamma^2-1)(\gamma+2\mu)\cos^2\psi}{(\mu+\gamma)^2 - (\gamma^2-1)\cos^2\psi}. \tag{7}$$

Durch Einführen der dimensionslosen Energien mit Hilfe von (4) wird aus diesen Gleichungen:

$$\mathcal{E}' = \frac{(\mu+1+\mathcal{E})^2 - (2+\mathcal{E})(2\mu+\mathcal{E})\cos^2\psi}{(\mu+1+\mathcal{E})^2 - \mathcal{E}(2+\mathcal{E})\cos^2\psi}\,\mathcal{E}, \tag{8}$$

$$\mathcal{E}'' = \frac{2(2+\mathcal{E})\cos^2\psi}{(\mu+1+\mathcal{E})^2 - \mathcal{E}(2+\mathcal{E})\cos^2\psi}\,\mathcal{E}. \tag{9}$$

$\mu\mathcal{E}''/\mathcal{E}$ stellt den Bruchteil der kinetischen Energie des Protons dar, den dieses durch den Stoß an das Elektron überträgt. Dieser wird, wie man aus (9) erkennt, ein Maximum für $\psi = 0$, $\cos\psi = 1$, d. h. für den *geraden* Stoß, und zwar wird:

$$\left(\frac{\mu\mathcal{E}''}{\mathcal{E}}\right)_{\max} = \frac{2\mu(2+\mathcal{E})}{(\mu+1)^2 + 2\mu\mathcal{E}}. \tag{10}$$

Für $\mathcal{E} \ll 1$ erhält man hieraus die klassische Formel:

$$\left(\frac{\mu\mathcal{E}''}{\mathcal{E}}\right)_{\max} \approx \frac{4\mu}{(\mu+1)^2} \approx 4\frac{m_0}{M_0}, \tag{11}$$

da $\mu = m_0/M_0$ in unserem Falle $= 1/1800$, also $\ll 1$ ist.

Umgekehrt geht für $\mathcal{E} \gg 1$ der Bruchteil der übertragenen Energie in der Grenze *gegen Eins*. Ein genügend rasches Proton kann also praktisch seine ganze Energie auf ein ruhendes Elektron durch Stoß übertragen.

Die Ruhenergie des Protons ist $9 \cdot 10^8$ Volt. Ein Proton von 10^{10} Volt Energie hat bereits $\mathcal{E} = 11$, und kann daher eine schon viel größere Energie auf ein Elektron übertragen, als sich klassisch ergeben würde.

Eine Aufstellung der maximal übertragbaren Energie bringt Tabelle 1:

Tabelle 1.

Energie des stoßenden Protons Volt	Maximale Energie des gestoßenen Elektrons Volt	Bruchteil (klassisch $1/450$)
lim 0	0	$1/450$
10^6	$2{,}2 \cdot 10^3$	$1/450$
10^7	$2{,}2 \cdot 10^4$	$1/448$
10^8	$2{,}3 \cdot 10^5$	$1/427$
10^9	$3{,}5 \cdot 10^6$	$1/290$
10^{10}	$1{,}5 \cdot 10^8$	$1/70$
10^{11}	$1{,}1 \cdot 10^{10}$	$1/9$
10^{12}	$5{,}5 \cdot 10^{11}$	$\approx 1/2$
lim ∞	∞	1

In der Grenze $\mu = 0$ (relativ unendlich schweres stoßendes Teilchen) wird aus (10):

$$\mathcal{E}''_{\max} = 2\,\mathcal{E}\,(2 + \mathcal{E}). \tag{12}$$

Diese Näherung ist gegenüber (10) offenbar dann erlaubt, wenn

$$\mu \ll 1$$

und

$$2\,\mu\,\mathcal{E} \ll 1$$

ist.

Beim Zugrundelegen eines unendlich schweren stoßenden Teilchens darf man also das Ergebnis nur bis zu begrenzten Energien verwenden. Im Falle Proton-Elektron ist $\mu = 1/1800$, bei 10^{10} Volt-Protonen $\mathcal{E} = 11$, also $2\,\mu\,\mathcal{E} \approx 1/80$.

Für Protonen dieser Energie wird man daher hoffen dürfen, auch bei anderen Entwicklungen noch eine gute Näherung zu erhalten, wenn man das Proton als unendlich schwer betrachtet. Dies ist für das folgende wichtig.

III. Ableitung des Wirkungsquerschnitts mittels Lorentz-Transformation aus der Rutherford-Streuformel. Für den Wirkungsquerschnitt für einen beliebigen Partikelstoß hat auf wellenmechanisch-relativistischer Grundlage Møller[1]) eine allgemeine Formel angegeben, die er aber nur für den Fall *gleicher* Ruhmassen der beiden Teilchen weiter auswertet.

Für den Fall, daß das stoßende Teilchen im Verhältnis zum gestoßenen eine sehr große Ruhmasse besitzt, so daß das Massenverhältnis m_0/M_0 durch Null angenähert werden darf, kann man nun die spezielle Formel

[1]) Chr. Møller, ZS. f. Phys. **70**, 786, 1931.

für den Wirkungsquerschnitt sehr einfach erhalten. Dieser Stoßvorgang ist nämlich nichts anderes als der Vorgang der Streuung eines mit der Geschwindigkeit v bewegten Elektrons an einem *festen* (∞ schweren) Streuzentrum, *betrachtet von dem System aus*, in dem das Elektron ursprünglich ruht, das schwere Teilchen sich also mit der Geschwindigkeit $-v$ bewegt. Man braucht daher nur auf die bekannte Rutherfordsche Streuformel eine Lorentz-Transformation für die Relativgeschwindigkeit v anzuwenden.

Auf wellenmechanisch-relativistischer Grundlage ist die Rutherfordsche Streuformel von Mott[1]) und Sauter[2]), und erst kürzlich nach einer anderen Methode nochmal von Sommerfeld und Maue[3]) abgeleitet worden. Das übereinstimmende Ergebnis ist:

$$I = \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{Z^2 a^2}{4\beta^4} \cdot \frac{(1-\beta^2)(1-\beta^2 \sin^2 \vartheta/2)}{\sin^4 \vartheta/2}. \tag{13}$$

Bezeichnen wir das dieser Formel zugrunde liegende Koordinatensystem, in dem das schwere Streuzentrum ruht, als System 1, das hiergegen mit v bewegte System, in dem die Elektronen ursprünglich ruhen, als System 2, so bedeutet I_0 im System 1 den parallelen Partikelstrom der ankommenden Elektronen, I den radialen Partikelstrom der gestreuten Elektronen in der (großen) Entfernung r vom Streuzentrum, Z die Ladungszahl des Streuzentrums, $a = e^2/m_0 c^2$ den „Elektronenradius" und ϑ den Streuwinkel im System 1, d. h. den Winkel, den die Flugrichtungen des Elektrons vor und nach der Streuung miteinander bilden. $v = \beta c$ ist die Geschwindigkeit des Elektrons vor *und* nach der Streuung im System 1. Im System 2 ist *vor* dem Stoß die Geschwindigkeit des Elektrons Null, nach dem Stoß $v'' = \beta'' c$ (v'', um mit der Bezeichnung des Abschnitts II im Einklang zu bleiben), unter der Richtung ϑ^* gegen die umgekehrte Flugrichtung des mit der Geschwindigkeit v fliegenden schweren Teilchens. Mit dem Winkel ψ des gestoßenen Elektrons im Abschnitt II hängt daher ϑ^* zusammen durch:

$$\vartheta^* = \pi - \psi. \tag{14}$$

Die Lorentz-Transformation für die Relativgeschwindigkeit v der Systeme 1 und 2 liefert die Transformationsformeln:

$$\cos \vartheta^* = \frac{\cos \vartheta - 1}{\sqrt{2 - 2\cos\vartheta - \beta^2 \sin^2 \vartheta}}, \tag{15}$$

$$1 - \beta''^2 = \frac{(1-\beta^2)^2}{(1-\beta^2 \cos \vartheta)^2}. \tag{16}$$

---

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929. — [2]) F. Sauter, ZS. f. Phys. **86**, 818, 1933. — [3]) A. Sommerfeld u. A. W. Maue, Ann. d. Phys. **22**, 629, 1935.

In Gleichung (13) bedeutet nun

$$\frac{I\,r^2}{I_0}\,\mathrm{d}\omega = \frac{Z^2\,a^2}{4\,\beta^4}\cdot\frac{(1-\beta^2)\,(1-\beta^2\sin^2\vartheta/2)}{\sin^4\vartheta/2}\cdot 2\,\pi\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta \qquad (17)$$

im System 1 den Bruchteil der pro 1 cm²-Stromröhre ankommenden Elektronen, die in das Raumwinkelelement $\mathrm{d}\omega$ bzw. das Streuwinkelbereich $\mathrm{d}\vartheta$ gestreut werden. In das System 2 umgedeutet ist dies, falls auf der rechten Seite ϑ und $\mathrm{d}\vartheta$ mittels (16) durch β'' und $\mathrm{d}\beta''$ ersetzt wird, der Bruchteil der in *einem* Quadratzentimeter durchlaufener Materieschicht enthaltenen Elektronen, der durch den Stoß *eines* mit der Geschwindigkeit v auftreffenden schweren Teilchens eine Geschwindigkeit zwischen β'' und $\beta''+\mathrm{d}\beta''$ erhalten hat. Dies ist aber nichts anderes als der *differentielle Wirkungsquerschnitt* $\sigma\,\mathrm{d}\beta''$. Er ergibt sich explizit aus (17) und (16) zu:

$$\sigma\,\mathrm{d}\beta'' = \pi Z^2 a^2\,\frac{\{(3-\beta^2)\sqrt{1-\beta''^2}-(1-\beta^2)\}\,\beta''}{\beta^2\,(1-\beta''^2)\,(1-\sqrt{1-\beta''^2})}\,\mathrm{d}\beta''. \qquad (18)$$

Führt man statt β, β'' und $\mathrm{d}\beta''$ mittels (1) und (4) $\mathcal{E}, \mathcal{E}''$ und $\mathrm{d}\mathcal{E}''$ ein, so erhält man die einfachere Form:

$$\bar{\sigma}\,\mathrm{d}\mathcal{E}'' = \pi Z^2 a^2\,\frac{2\,(1+\mathcal{E})^2-\mathcal{E}''}{(2+\mathcal{E})\,\mathcal{E}\,\mathcal{E}''^2}\,\mathrm{d}\mathcal{E}''. \qquad (19)$$

Ist N_0 die Zahl der Hüllenelektronen pro Kubikzentimeter der durchstrahlten Materie, s die durchlaufene Schichtdicke, so ist die Anzahl Sekundärelektronen mit einer Energie zwischen $\mathcal{E}''$ und $\mathcal{E}''+\mathrm{d}\mathcal{E}''$:

$$\mathrm{d}n = s\,N_0\,\bar{\sigma}\,\mathrm{d}\mathcal{E}'' = s\,N_0 Z^2\pi a^2\,\frac{2\,(1+\mathcal{E})^2-\mathcal{E}''}{(2+\mathcal{E})\,\mathcal{E}\,\mathcal{E}''^2}\,\mathrm{d}\mathcal{E}''. \qquad (20)$$

Durch Integration von $\mathcal{E}''$ bis $\mathcal{E}''_{\max} = 2\,\mathcal{E}\,(2+\mathcal{E})$ [nach Gleichung (12)] ergibt sich die Anzahl der Sekundärelektronen mit einer Energie $> \mathcal{E}''$ zu:

$$n_{(>\mathcal{E}'')} = s\,N_0 Z^2\pi a^2\left\{\frac{(1+\mathcal{E})^2(4\,\mathcal{E}+2\,\mathcal{E}^2-\mathcal{E}'')}{(2+\mathcal{E})^2\,\mathcal{E}^2\,\mathcal{E}''} - \frac{1}{(2+\mathcal{E})\,\mathcal{E}}\ln\frac{2(2+\mathcal{E})\,\mathcal{E}}{\mathcal{E}''}\right\}. \qquad (21)$$

Aus Gleichung (21) erhält man durch Differenzbildung die Anzahl der Sekundärelektronen in einem endlichen Energieintervall. So ist Tabelle 2 berechnet, die für verschiedene Energien primärer Protonen ($Z=1$) die Anzahl der von *einem* Proton in 1 m Pb ($N_0 = 2{,}7\cdot 10^{24}$, $s\,N_0\pi a^2 = 66$) durch Stoß erzeugten Sekundärelektronen in verschiedenen Energieintervallen angibt.

Die Tabelle 2 zeigt, daß die Energie der primären Protonen jeweils nur in der Nähe der Maximalenergie der Sekundärelektronen einen wesentlichen Einfluß auf deren Zahl in einem bestimmten Energieintervall hat, während die Anzahl von Sekundärelektronen in Energieintervallen, die ziemlich unterhalb der Maximalenergie liegen, fast unabhängig von der Primärenergie wird. Dies ist wichtig für die Beurteilung der Möglichkeit,

etwa aus der gemessenen Sekundärelektronenhäufigkeit auf die Energie der primären Protonen zu schließen. Diese Möglichkeit besteht offenbar nur für Sekundärelektronen mit hoher Energie, genügend nahe an der Maximalenergie.

Tabelle 2.

Volt Elektronenenergie	Volt Protonenenergie			
	10^9	$3 \cdot 10^9$	10^{10}	$3 \cdot 10^{10}$
$10^9 - 3 \cdot 10^9$	—	—	—	0,0008
$3 \cdot 10^8 - 10^9$	—	—	—	0,09
$10^8 - 3 \cdot 10^8$	—	—	0,04	0,38
$3 \cdot 10^7 - 10^8$	—	—	1,0	1,5
$10^7 - 3 \cdot 10^7$	—	0,8	3,9	4,3
$3 \cdot 10^6 - 10^7$	1,1	12	15	15
$10^6 - 3 \cdot 10^6$	36	43	44	44

Ganz entsprechend der Berechnung der *Energieverteilung* der Sekundärelektronen aus den Gleichungen (17) und (16) ließe sich auch die *Winkelverteilung* durch Kombination von (17) und (15) gewinnen. Etwas einfacher gelangt man hierzu jedoch, indem man Gleichung (9) benutzt, und zwar entsprechend der auch sonst verwandten Näherung für $\mu = 0$, und mit ihrer Hilfe in Gleichung (20) $\mathcal{E}''$ und $\mathrm{d}\,\mathcal{E}''$ durch ψ und $\mathrm{d}\,\psi$ ersetzt.

Die Anzahl von Sekundärelektronen, deren Winkel ψ gegen die ursprüngliche Flugrichtung des stoßenden Protons in das Intervall $\mathrm{d}\,\psi$ fällt, ergibt sich so zu:

$$\mathrm{d}\,n = s\,N_0\,Z^2\,\pi\,a^2\,\frac{2\,(1+\mathcal{E})^2\,\{(1+\mathcal{E})^4\,\mathrm{tg}^2\,\psi + 1\}\,\mathrm{tg}\,\psi}{\mathcal{E}^2\,(2+\mathcal{E})^2\,\{(1+\mathcal{E})^2\,\mathrm{tg}^2\,\psi + 1\}\,\cos^2\psi}\,\mathrm{d}\,\psi. \qquad (22)$$

Diese Anzahl ist für einigermaßen große Werte von $\mathcal{E}$ und alle nicht sehr kleinen Winkel ψ nur mehr schwach von $\mathcal{E}$ abhängig. Für einige Werte der Primärenergie zeigt Tabelle 3 den Verlauf des Bruches in Gleichung (22):

Tabelle 3.

ψ	Volt Protonenenergie		
	10^9	10^{10}	10^{11}
0^0	0	0	0
1	0,013	0,002	0,028
3	0,040	0,031	0,102
10	0,191	0,298	0,367
30	1,74	1,54	1,55
60	21,5	14,2	14,0

Es dürfte demnach auch aus der Messung der Winkelverteilung der Sekundärelektronen ziemlich schwierig sein, exakte Schlüsse auf die Energie der primären Protonen zu ziehen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1935.

Die β-Strahlung des Poloniums.

Von **W. Bothe** in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1935.)

Mittels eines lichtstarken Korpuskularspektrometers wurde ein β-Linienspektrum des Poloniums aufgefunden. Hieraus wurde das γ-Spektrum des Poloniums abgeleitet.

1. Das Korpuskularspektrometer. Um die Spektren sehr schwacher β- und γ-Strahlungen aufnehmen zu können, wurde das in Fig. 1 dargestellte

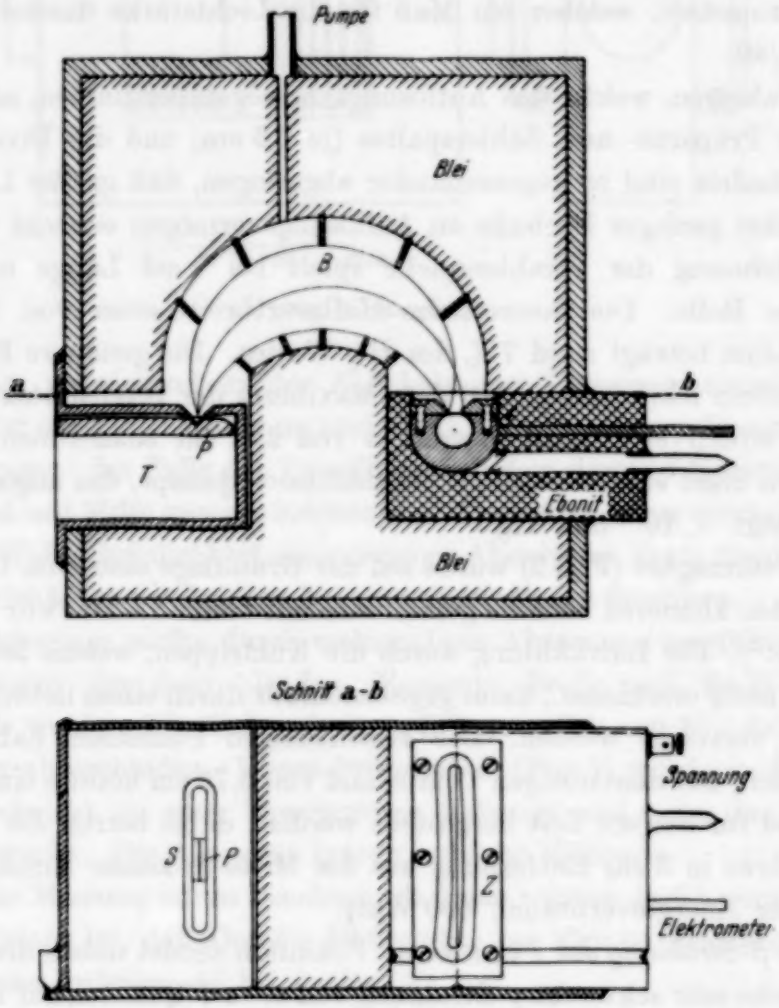


Fig. 1. Korpuskularspektrometer.

„lichtstarke" Korpuskularspektrometer mit konstanter Halbkreisfokusierung und variablem Magnetfeld gebaut. Die Blenden B, welche die Divergenz

bestimmen, wurden sehr weit gewählt. Zum Nachweis der Elektronen dient ein Zählrohr Z von 0,8 cm Durchmesser. Der 5 cm lange Zählrohrspalt ist etwas gekrümmt im Sinne der natürlichen Krümmung der β-Strahllinien. Das Zählrohrfenster ist wegen der Möglichkeit äußerer Poloniumverseuchung mit Glimmer von 6,6 mg/cm² verschlossen und innen mit einer zylindrischen Aluminiumfolie von 0,8 mg/cm² verklebt. Das Zählrohr, dessen Isolator zu einem zusammenhängenden Ebonitblock ausgestaltet ist, kann leicht aus dem Apparat entfernt werden. Für β-Strahlaufnahmen ist die Tasche T eingesetzt, welche einen mit Glimmer von 2,8 mg/cm² bedeckten Präparatspalt S hat. Das Präparat kann so ohne Öffnen des Spektrometers eingesetzt werden. Der Abstand der beiden Spaltmitten ist 5,70 cm. Der wirksame Raumwinkel des Spektrometers, welcher ein Maß für die Lichtstärke darstellt, beträgt $0{,}3 = 4\,\pi/40$.

Die Faktoren, welche das Auflösungsvermögen bestimmen, nämlich die Breite des Präparat- und Zählerspaltes (je 0,3 cm) und die Divergenz des Strahlenbündels sind so gegeneinander abgewogen, daß größte Lichtstärke bei möglichst geringer Einbuße an Auflösungsvermögen erreicht wird. Die Längsausdehnung der Strahlenquelle spielt bei 1 cm Länge noch keine wesentliche Rolle. Die theoretische Halbwertbreite einer von Natur aus scharfen Linie beträgt rund 7% des $H\varrho$-Wertes. Die genauere Ermittlung der Linienform lehrt weiter, daß dem Maximum der Intensitätskurve einer Linie ein effektiver Krümmungsradius von 2,91 cm zuzuordnen ist. Zum Auspumpen dient eine vierstufige Stahldiffusionspumpe, das angeschlossene McLeod zeigt $< 10^{-5}$ mm Hg.

Der Feldmagnet (Fig. 2) wurde auf der Grundlage eines von Gerthsen konstruierten kleineren Modells gemeinsam mit Herrn H. Becker berechnet und gebaut[1]). Die Luftkühlung durch die Kühlrippen, welche bei der Vergrößerung nötig erschienen, kann gegebenenfalls durch einen nebengestellten Ventilator verstärkt werden. Die kreisförmigen Polflächen haben 14 cm Durchmesser. Bei dem nötigen Polabstand von 6,75 cm konnte ein Feld von 3400 Ørsted für längere Zeit hergestellt werden; dabei betrug die Abnahme der Feldstärke in 3 cm Entfernung aus der Mitte in keiner Richtung mehr als 1%, der Energieverbrauch 600 Watt.

2. *Die β-Strahlung des Poloniums.* Polonium sendet neben der α-Strahlung noch eine sehr schwache γ-Strahlung von etwa 7 Quanten auf 10^6 α-Teilchen aus[2]). Diese γ-Strahlung wurde dahin gedeutet, daß nach der Aus-

[1]) Herrn Gerthsen sei herzlich für die Überlassung der Konstruktionszeichnung seines Magnets gedankt. — [2]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 307, 1930.

sendung eines α-Teilchens der entstandene Pb^{206}-Kern sich gelegentlich in einem angeregten Zustande befindet. Da es sich also um eine Begleiterscheinung des gewöhnlichen α-Zerfalls und nicht um einen β-Zerfall handeln würde, sollte keine primäre β-Strahlung auftreten. In der Tat konnte bisher eine β-Strahlung des Po überhaupt nicht beobachtet werden[1]).

Nun tritt aber bei allen schweren Atomen, welche γ-Strahlung aussenden, stets eine *sekundäre* β-Strahlung auf, welche durch innere Absorption der

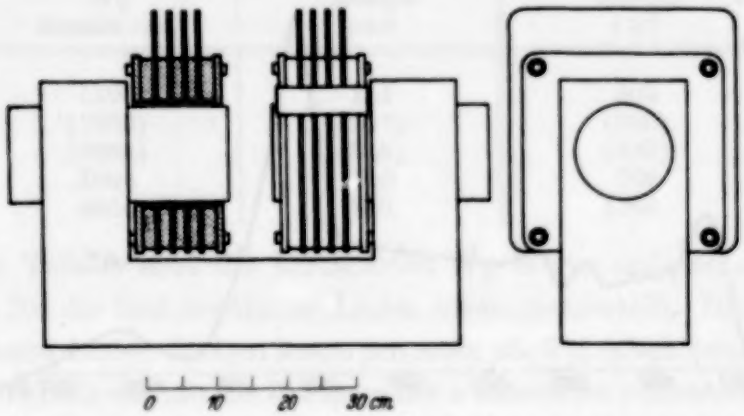


Fig. 2. Magnet.

γ-Strahlung, vorwiegend in der K-Schale des Ursprungsatoms entsteht. Diese besitzt ein Linienspektrum und dient bekanntlich zur Ermittlung der γ-Wellenlängen. Im Falle des Po sollte zumindest dieses β-Spektrum nachweisbar und mit Hilfe unserer lichtstarken Apparatur sogar vermeßbar sein, sofern die Wahrscheinlichkeit einer inneren Absorption der γ-Strahlung von ähnlicher Größe ist wie bei den bekannten starken γ-Strahlern.

Das Polonium mußte durch mehrmaliges Abtrennen sorgfältig von den letzten Spuren der β-strahlenden Elemente Ra D und Ra E gereinigt werden. Es wurde schließlich auf einem Silberstreifen von $10 \times 4 \times 0{,}01$ mm^3 beiderseitig abgeschieden. Dieses Präparat P (Fig. 1) wurde in der Längsrichtung geknickt, in einer Messingrinne befestigt und unter das Präparatfenster gebracht. Die Aktivität betrug rund 30 Millicurie.

Bei der Messung ist zu beachten, daß das *relative* Auflösungsvermögen in $H\varrho$ konstant ist, daß also die Meßpunkte bei kleinen Feldstärken enger gelegt werden müssen als bei großen.

Fig. 3 zeigt das unmittelbare Ergebnis der Messungen. Oberhalb $H\varrho$ 5200 bis 10000 konnte keine β-Strahlung nachgewiesen werden. Unterhalb $H\varrho$ 850 (60 e-kV) lassen die beiden Glimmerfenster keine β-Strahlen

[1]) H. C. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 428, 1932.

mehr durch. Der reine Nulleffekt des Zählrohres betrug 12/min. Der $H\varrho$-Maßstab wurde noch an Hand des genau bekannten β-Spektrums von Ra B kontrolliert. Hierzu dienten sehr schwache und dünnwandige Emanationsröhrchen. Die Korrektionen für Geschwindigkeitsverluste im Röhrchen und im Präparatfenster wurden nach White und Millington berechnet[1]). In dem Spektrum des Po (Fig. 3) treten deutlich drei Linien bei $H\varrho$ 1164, 3642

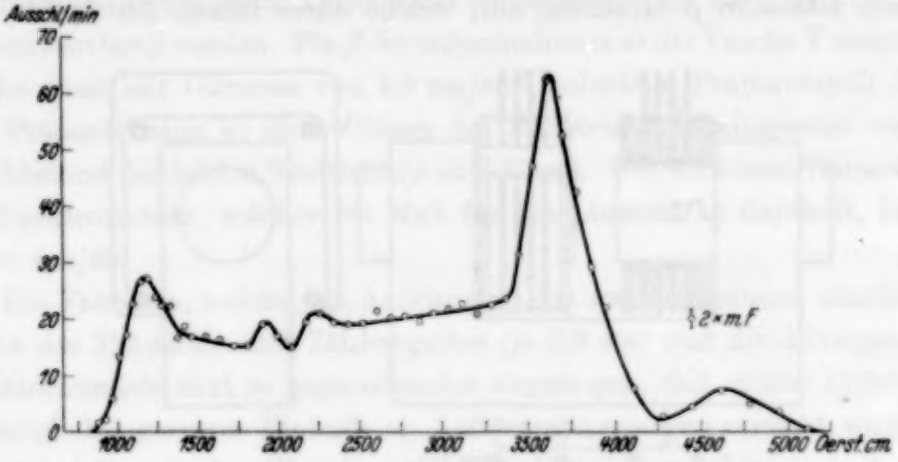


Fig. 3. β-Strahlspektrum des Poloniums.

und 4617 hervor. An die langsame Seite der mittleren, stärksten Linie schließt sich ein Kontinuum an, wie es auch von photographischen β-Spektren her bekannt ist. Dieses erklärt sich zwanglos durch Elektronen, welche von derselben γ-Strahlung wie die Linie herrühren, aber aus irgendeinem Grunde langsamer sind, sei es, weil sie durch Compton-Effekt statt Photoeffekt entstehen, sei es, weil sie durch Vielfachstreuung und Rückdiffusion in der Unterlage des Präparates nachträglich gebremst wurden. In diesem Kontinuum könnten sich noch einige schwache Linien verstecken, aber auch die bei $H\varrho$ 1895 und 2234 angedeuteten Linien können nicht als völlig gesichert gelten. Ein *primäres* Kontinuum von der charakteristischen Form und der Intensität, wie man es von einem β-Strahler erwarten sollte, ist nicht vorhanden.

Die gemessenen $H\varrho$-Werte sind noch für den Geschwindigkeitsverlust in der Silberfolie und im Präparatfenster zu korrigieren. Hierzu wurden wieder die Glimmermessungen von White und Millington benutzt und Massenproportionalität für Silber angenommen. Auf beiden Seiten der Silberfolie saß praktisch gleich viel Polonium, daher konnte bei den schnelleren Strahlen einfach mit der halben Dicke der Folie gerechnet werden. Die Linie $H\varrho$ 1164 ist jedoch schon so langsam, daß die Unterseite des Prä-

[1]) P. White u. G. Millington, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 701, 1928.

parates wegen der Größe der Absorption und des Geschwindigkeitsverlustes im Silber keinen Beitrag mehr zur Lage des Maximums liefert, deshalb wurde hier nur das Glimmerfenster berücksichtigt. Aus demselben Grunde erscheint diese Linie um mindestens die Hälfte geschwächt, zumal auch die Absorption im Zählerfenster hier schon beträchtlich ist. Dies zeigte deutlich ein Versuch, bei dem das Präparat mit 0,005 mm Silber bedeckt war.

β-Linien		γ-Linien
$H\varrho$ Ørstedt · cm	Energie e-kV	Energie e-kV
1198	114	202
(1953)	(267)	(355)
(2284)	(345)	(433)
3694	710	798
4664	980	1068

In der Tabelle sind die korrigierten $H\varrho$-Werte und die zugehörigen β-Energien für die fünf erwähnten Linien zusammengestellt. Die $H\varrho$-Werte der schnelleren Linien dürften kaum um mehr als 2% falsch sein. Die letzte Spalte der Tabelle enthält die Energien der auslösenden γ-Strahlen, die unter der Annahme berechnet wurden, daß alle β-Linien in der K-Schale des entstehenden Bleiatoms ihren Ursprung haben. Andeutungen von aus der L-Schale stammenden Linien sind vielleicht in den breiten Flanken auf der schnellen Seite der beiden stärksten Linien zu erblicken.

Die Absorptionskurve der gefilterten γ-Strahlen selbst läßt auf eine mittlere γ-Energie von 800 bis 900 e-kV schließen. Dies paßt gut zu dem Spektrum. Auch die weichere Komponente findet sich bei der ungefilterten Po-γ-Strahlung angedeutet[1]).

Die Gesamtheit der Ergebnisse stimmt zu der ursprünglichen Deutung der Po-γ-Strahlung, wonach diese von dem inaktiven Bleiisotop 206 ausgesandt wird.

Der Magnet wurde aus Mitteln der Preußischen Akademie der Wissenschaften, die Stahldiffusionspumpe aus solchen der Helmholtz-Gesellschaft, weitere Apparate aus solchen der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafft. Herrn Dr. Klarmann danke ich für Hilfe bei der Herstellung und Messung der Präparate. An den Vorarbeiten waren noch die Herren Dr. O. Schellenberg und Dr. H. Katz beteiligt.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Juni 1935.

[1]) W. Bothe u. H. Becker, a. a. O.; H. C. Webster, a. a. O.

Untersuchung der Elektronenbündelung durch konkave Glühkathodenoberflächen mit dem Elektronenmikroskop.

Von **G. Kemmnitz, M. Knoll** und **W. Walcher** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1935.)

Die vergrößerte elektronenoptische Abbildung kleiner Vertiefungen (Furchen von halbkreisförmigem oder dreieckigem Querschnitt, kalottenförmig begrenzte Löcher) in Bariumdampf-Glühkathoden zeigt deutlich den Effekt der Elektronenbündelung an diesen Stellen; die Annahme, daß die Entstehung kurz nacheinander einstellbarer positiver und negativer Strichgitterabbildungen von Glühkathodenoberflächen auf Elektronenbündelung zurückzuführen ist, wird damit bestätigt. Der Fokusabstand der Elementarbündel hängt vom Krümmungsradius der Vertiefung und von der Elektronenstromdichte ab. Die aus der gemessenen Spulenstromänderung für Scharfeinstellung einerseits und die aus dem Potentialfeld andererseits berechnete virtuelle Furchentiefe stimmen genau genug überein. Aus der gemessenen (virtuellen) Furchentiefe kann auf die wirkliche Furchentiefe jedoch nur dann geschlossen werden, wenn das Potentialfeld vor der Furche bekannt ist.

Bei den ersten Untersuchungen von Barium-Glühkathoden mit dem magnetischen Elektronenmikroskop[1]) war aufgefallen, daß ein auf eine Oxydkathodenoberfläche eingeritztes Gitter je nach der Brennweiteneinstellung der Elektronenlinse einmal hell und einmal dunkel erscheint. Diese Tatsache wurde damals als Bündelungseffekt der Elektronen durch die Gitterflächen gedeutet[2]). Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Richtigkeit dieser Erklärung experimentell sicherzustellen und die räumliche Elektronenverteilung vor gekrümmten Glühkathodenoberflächen elektronenmikroskopisch zu untersuchen[3]).

Versuchsanordnung. Als Untersuchungsapparatur diente das früher[1]) beschriebene Elektronenmikroskop in einer für den vorliegenden Zweck etwas abgeänderten Form (Fig. 1). Die Kathode bestand aus einer kreisrunden, polierten Nickelscheibe, die durch zwei in seitliche Nuten eingepreßte Wolframdrähte (in Fig. 4a, 6a und 7a senkrecht zur Papierebene)

---

[1]) M. Knoll, F. C. Houtermans u. W. Schulze, ZS. f. Phys. **38**, 347, 1932. — [2]) Ähnliche Erscheinungen wurden später auch von E. F. Richter (ZS. f. Phys. **86**, 699, 1933) an Ba-Pastekathoden und von H. Seemann (ebenda **92**, 253, 1934) an aufgerauhten W-Drahtkathoden beobachtet und von letzterem entsprechend erklärt. — [3]) Ein direkter experimenteller Nachweis der bündelnden Wirkung gekrümmter Glühkathodenoberflächen konnte neuerdings bei der Untersuchung elektronenoptischer Effekte in Verstärkerröhren geführt werden (vgl. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **15**, 584, 1934).

geheizt wurde. Zur besseren Erkennbarkeit des zu erwartenden Bündelungseffektes wurden auf ihr an Stelle der früher benutzten, mit der Teilmaschine hergestellten mikroskopisch feinen Rillen tiefere Furchen von

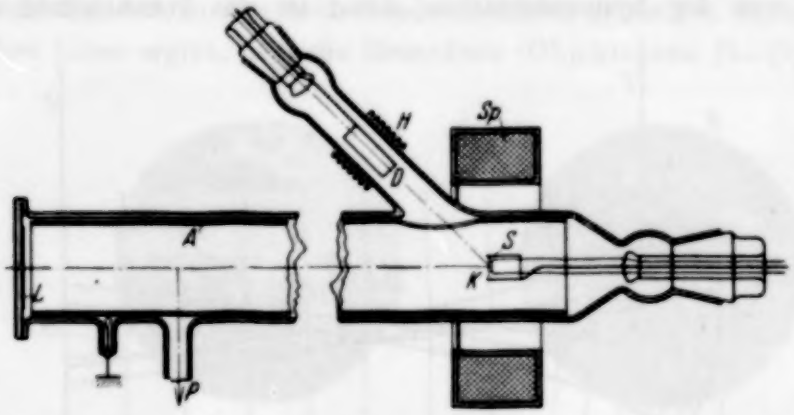


Fig. 1. Magnetisches Elektronenmikroskop mit Ba-Aufdampfvorrichtung für Oberflächenstrukturuntersuchungen. *K* Kathode, *S* Schutzring, *A* geerdete Rohranode, *L* Leuchtschirm, *D* Bariumkanone, *H* Hochfrequenzglühspule, *Sp* magnetische Elektronenlinse.

den in Fig. 4a bis 6a angegebenen Abmessungen und kalottenförmige Vertiefungen (Fig. 7a) angebracht. Die Anodenspannung betrug 8...10 kV, die Anodenströme waren kleiner als 10^{-5} Amp.

Zur genauen Beobachtung des Bündelungseffektes in Kathodennähe waren Ba-Pasteschichten nicht anwendbar, da ihre Schichtdicke (50...100 μ) in dieselbe Größenordnung fällt, wie die Abmessungen der zu untersuchenden Vertiefungen, deren Größe durch die Kathodengröße begrenzt war. Aus diesem Grunde wurde die elektronenemittierende Schicht nach dem Destillationsverfahren hergestellt, indem in einem seitlichen Ansatz des Elektronenmikroskops ein auf die Kathode gerichtetes, mit Ba gefülltes Cu-Rohr mittels Hochfrequenz erhitzt wurde („Bariumkanone" Fig. 2). Während der Bedampfung wurde die Kathode im Schliff gedreht, damit der atomare Ba-Dampfstrahl auf alle Wände der Vertiefungen gelangen konnte[1]). Die elektronenoptische Abbildung erfolgte mit nur einer magnetischen Linse; das Leuchtschirmbild wurde mit einer Leica 1 : 3,5 aufgenommen.

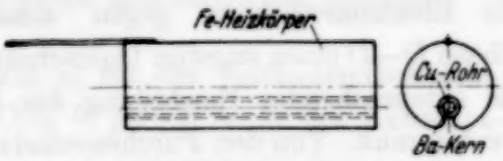


Fig. 2. Bariumkanone (schematisch).

[1]) Wurde die Kathode nicht gedreht, so war die Schattenwirkung der Furchenränder an der geringen Emission der beschatteten Stellen in der Abbildung deutlich erkennbar.

Fig. 3 zeigt das aus einer Modellmessung im elektrolytischen Trog bestimmte Potentialfeld der Kathodenform Fig. 4 und die nach dem graphischen Verfahren[1]) gezeichneten Elektronenbahnen. In einigem Abstand von der Symmetrieachse A—A ist das Potentialfeld ungestört.

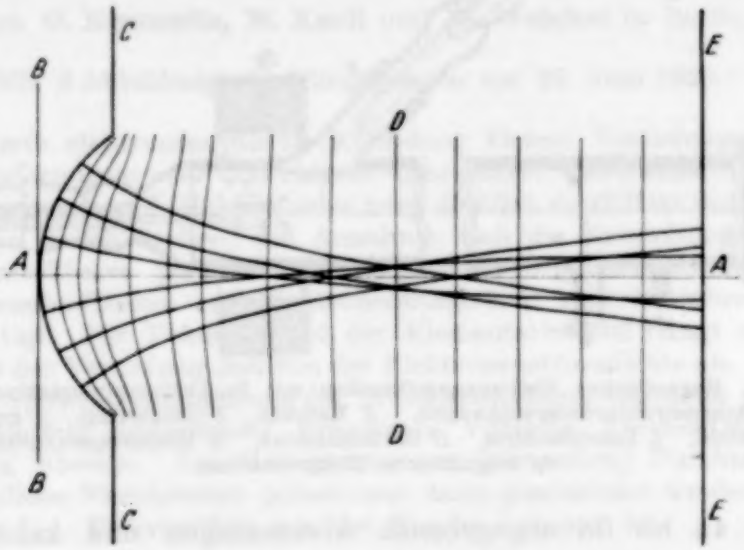


Fig. 3. Potentialbild und Elektronenbahnen vor einer Kathodenfurche von halbkreisförmigem Querschnitt.

Der in diesem Bereich liegende Teil der Kathodenoberfläche (Objektebene C—C) wird also durch die magnetische Linse ungestört abgebildet werden können. In der Nähe der Symmetrieachse dagegen werden die Elektronenbahnen gegen diese geneigt sein und etwa in der Ebene D—D einen engsten Querschnitt zeigen, der im Elektronenmikroskop bei entsprechender Einstellung des Spulenstroms als Brennlinie sichtbar werden muß. Von den Furchenwänden wird man wegen der Feldverzerrung und ihrer nahezu senkrechten Stellung zur Objektebene ein einigermaßen scharfes Bild nur an ihrer tiefsten Stelle (Objektebene B—B) erhalten.

Fig. 4 bis 7 zeigen für verschiedene Kathodenprofile eine Auswahl typischer Leuchtschirmbilder (Vergr. $\sim$ 30). Die genaue Scharfeinstellung der Kathodenebene C—C wurde erleichtert durch die dort infolge ihrer verschiedenen Emission sichtbaren Ni-Kristallflächen (vgl. besonders Fig. 5c und 6c). In den Bildern b ist (undeutlicher als bei visueller Beobachtung) der Furchengrund, in den Bildern d die Brennlinie deutlich zu erkennen; die

[1]) Vgl. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **15**, 586, 1934; die kleine, aber endliche Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen aus der Glühkathodenoberfläche und die Überlagerung des abbildenden Feldes der magnetischen Linse sind dabei vernachlässigt.

Elektronenbündelung bleibt auch in einigem Abstand von der Ebene *D—D* noch erhalten (Fig. 4e und 6e). Eine Scharfeinstellung der Furchenwände war nicht möglich.

Wie sich aus den zu den betreffenden Bildern gehörigen Strömen der magnetischen Linse ergibt, liegt die Brennlinie (Objektebene *D—D*) bei der

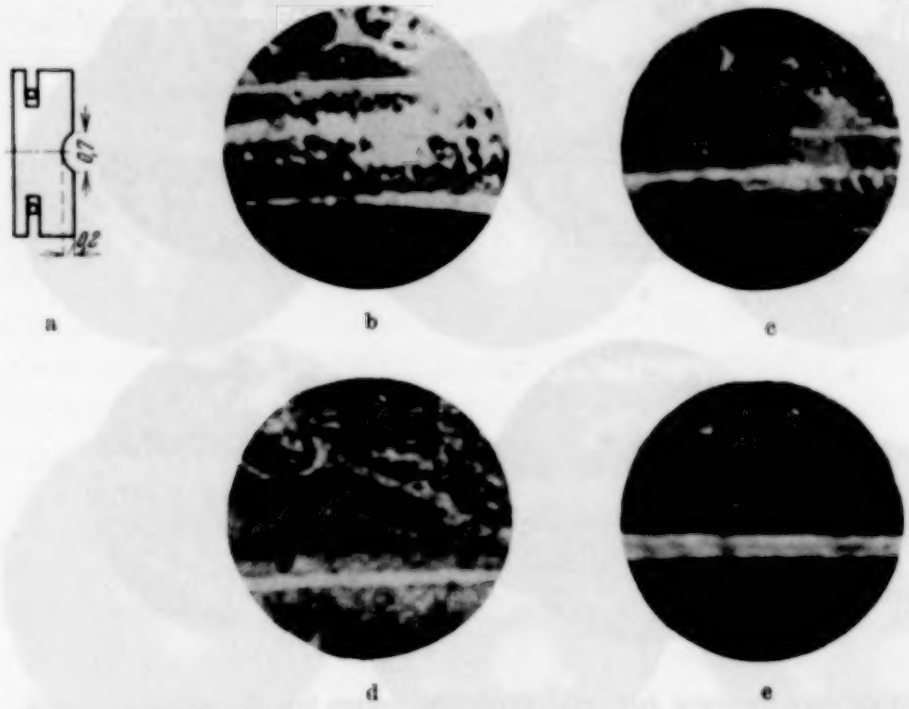


Fig. 4. Elektronenbündelung durch eine Furche von halbkreisförmigem Querschnitt.

Furche mit segmentförmigem Profil (Fig. 4) *vor* der Kathodenoberfläche, bei der Furche mit dreieckigem Profil (Fig. 5) jedoch *hinter* der Kathoden-

Fig. 5. Elektronenbündelung durch eine Furche mit ebenen Wänden.

oberfläche innerhalb der Vertiefung. Bei der hohlen Furche mit nahezu kreisförmigem Querschnitt (Fig. 6) ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der

Lage der Brennlinie von der Kathodenstromdichte, die wahrscheinlich auf den (den Krümmungsradius der Niveauflächen vergrößernden) Einfluß der Raumladung zurückzuführen ist; bei großem Kathodenstrom lag die Brennlinie vor, bei schwachem Kathodenstrom hinter der Kathodenoberfläche

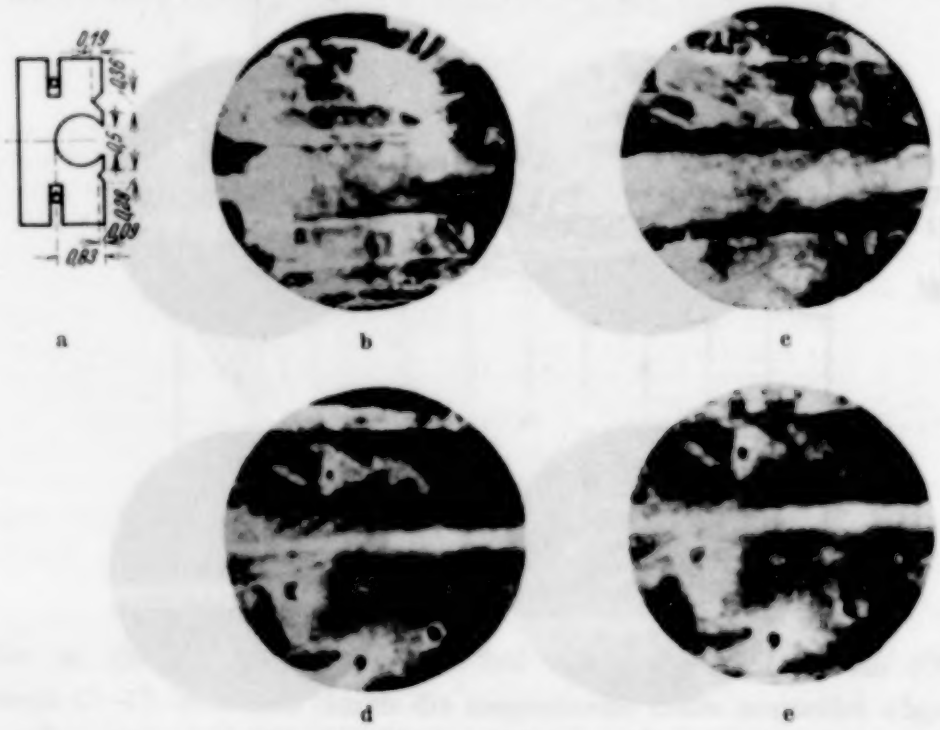


Fig. 6. Elektronenbündelung durch eine Furche von nahezu kreisförmigem Querschnitt.

Fig. 4–6. a) Profile (Maße in mm),
b) Boden der Furche (B—B),
c) Kathodenoberfläche (C—C),
d) Brennlinie (D—D),
e) Objektebene (E—E).

[Objektebene C—C[1])]. Die Fig. 6b—e sind sämtlich bei relativ großer Kathodenstromdichte (relativ gut emittierender Kathodenoberfläche) aufgenommen.

Unter analogen Voraussetzungen wie an *Furchen* muß auch an *runden* kalottenförmigen Vertiefungen in einer Glühkathode Elektronenbündelung auftreten. Fig. 7 zeigt Leuchtschirmbilder einer derartigen Kathode mit zwei runden halbkreisförmigen Vertiefungen von 0,8 und 1,0 mm Durchmesser, welche auf die Kathodenoberfläche mit einem entsprechend geformten Stempel eingeschlagen waren. In Bild *b* ist der Grund des großen, in Bild *c*

[1]) Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der in der Arbeit Anm. 1, S. 614, an Verstärkerröhrengittern und Profilkathoden gefundenen scheinbaren Vergrößerung des Krümmungsradius der Niveauflächen durch die Raumladung.

der Grund des kleinen Loches, in Bild *d* die Kathodenoberfläche scharf eingestellt; Bild *e* zeigt den von einem diffusen Leuchten umgebenen runden Brennfleck des großen Loches und Bild *g* eine der Ebene *E*—*E* in Fig. 3 entsprechende Objektebene vor den beiden Brennflecken. In Fig. 7d und 7e ist deutlich eine vom „Öffnungsfehler" des großen Loches herrührende Kaustik zu erkennen (kreisringförmiger Querschnitt des Elektronenbündels).

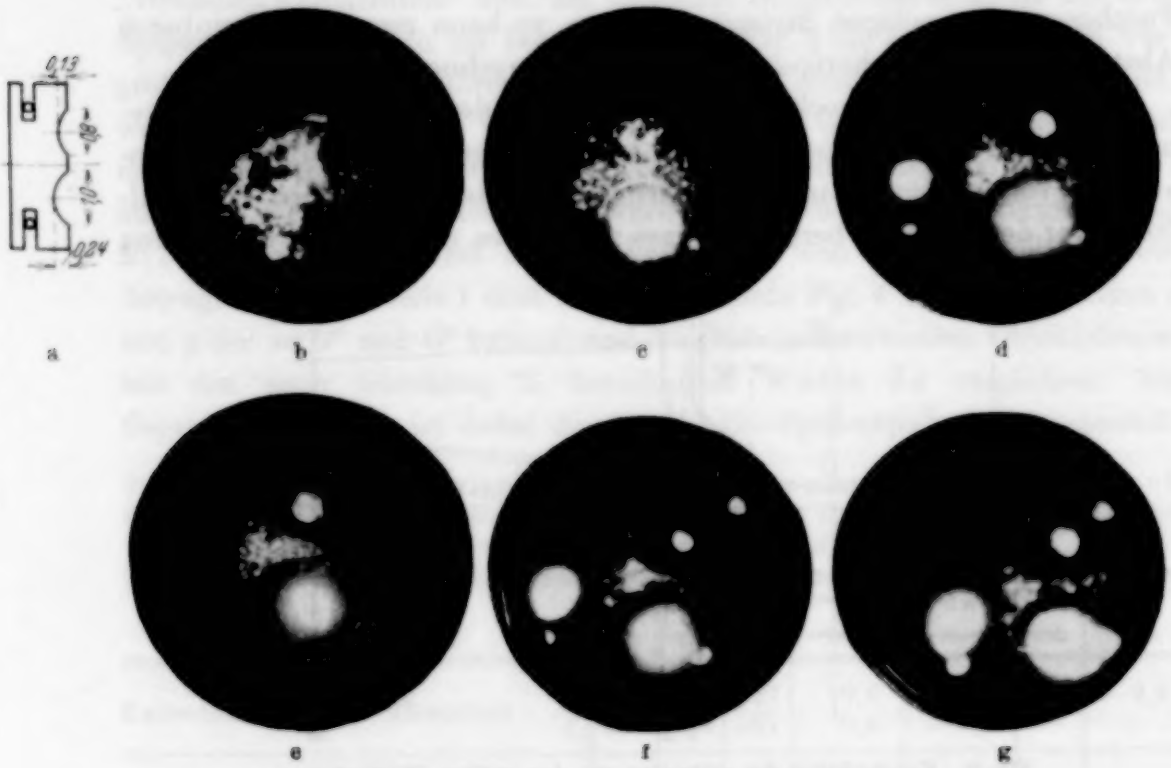


Fig. 7. Elektronenbündelung durch kalottenförmige Vertiefungen.
a) Profile,
b) Boden des großen Loches,
c) Boden des kleinen Loches,
d) Kathodenoberfläche,
e) Brennfleck des großen Loches,
f) Brennfleck des kleinen Loches,
g) Objektebene (*E*–*E*).

Die hellen Flecke am Rand der Fig. 7e bis 7g rühren von den Heizdrähten der Kathode her, die in Fig. 7b bis 7d außerhalb des Bildfeldes liegen.

Für den Zusammenhang zwischen Bildweite (*b*), Gegenstandsweite (*a*) und Spulenstrom (*J*) einer magnetischen Linse gilt die Beziehung[1])

$$J = k\,\frac{220}{n}\,\sqrt{U \cdot d}\,\sqrt{\frac{a+b}{a\,b}}, \qquad (1)$$

in der *k* den Spulenformfaktor, *n* die Windungszahl, *U* die Beschleunigungsspannung und *d* den mittleren Spulendurchmesser bedeuten. Bleibt die

[1]) Vgl. E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **8**, 389, 1931.

Bildweite b konstant, so läßt sich hieraus die zu einer gemessenen Spulenstromänderung dJ gehörige Objektabstandsänderung

$$\mathrm{d}a = -\frac{2a\,(a+b)}{b}\,\frac{\mathrm{d}J}{J} \tag{2}$$

bestimmen. Mißt man also den zur Scharfabbildung der Kathodenoberfläche erforderlichen Spulenstrom und die zur Scharfstellung der Brennlinie bzw. des Furchengrundes nötigen Stromänderungen, so kann man den scheinbaren Abstand da der zugehörigen Objektebenen berechnen.

Will man diese berechneten da-Werte mit der lichtmikroskopisch gemessenen Furchentiefe bzw. mit dem aus Fig. 3 entnommenen Brennlinienabstand vergleichen, so muß man den Einfluß des elektrischen Potentialfeldes vor der Kathode berücksichtigen; die hierzu erforderliche Überlegung

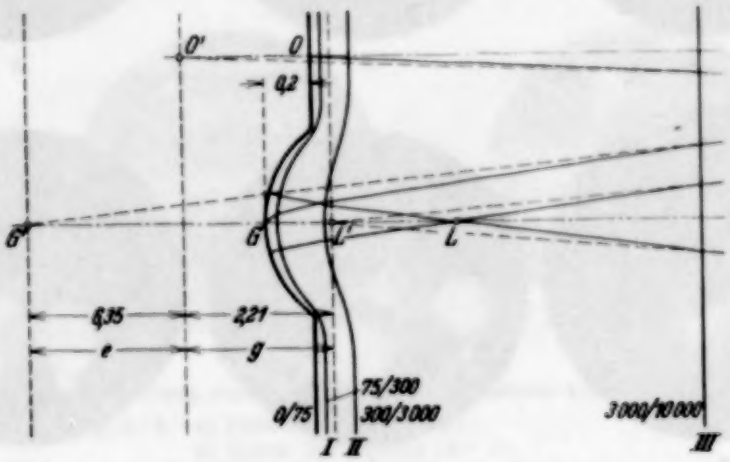


Fig. 8. Konstruktion der virtuellen aus den reellen Objektebenen.

ist in Fig. 8 für drei Niveauflächen schematisch angegeben. Ein vom Furchengrund G kommendes Elektron wird an den Niveauflächen-Kugelschalen I, II und an der ebenen Niveaufläche III gebrochen und scheint von G' zu kommen; ein von der ebenen Kathodenoberfläche O ausgehendes Elektron wird an den Ebenen I, II und III gebrochen und scheint von O' zu kommen, und ein die Brennlinie L mit der Geschwindigkeit v_{III} (die dem bereits durchlaufenen Potential entspricht) verlassendes Elektron wird an der Ebene III so gebrochen, daß es von L' auszugehen scheint.

Nach dem elektronenoptischen Brechungsgesetz $\dfrac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \sqrt{\dfrac{U_2}{U_1}}$ läßt sich entsprechend der Gaußschen Dioptrik der in Fig. 8 skizzierte Strahlengang berechnen. Die Genauigkeit dieser Berechnung kann durch Hinzunahme einer größeren Zahl von Niveauflächen beliebig gesteigert werden.

Der die Niveauflächen verflachende Einfluß der Raumladung ist vernachlässigt. Im vorliegenden Fall wurde die Berechnung der „virtuellen Furchentiefe" bzw. des „virtuellen Brennlinienabstandes" in der oben angedeuteten Weise für die drei angegebenen, dem gemessenen Feldbild (Fig. 3) der Kathode (Fig. 4) entnommenen Niveauflächen durchgeführt. Die Resultate sind in den letzten Spalten der Tabelle angegeben. Die Messung der „virtuellen Furchentiefe" bzw. des virtuellen Brennlinienabstandes aus dem Spulenstrom läßt sich im Bereich der für Fig. 4 bis 7 angewendeten Vergrößerung nicht durchführen, da Gleichung (1) nicht mehr anwendbar ist, wenn magnetisches und elektrisches Feld sich überlagern (der Abstand der Magnetspule von der Kathode betrug in den Fällen der Fig. 4 bis 7 nur etwa 2 cm). Die Messungen wurden deshalb bei einer Vergrößerung 2 : 1 durchgeführt, wobei der Spulenabstand von der Kathode 23,5 cm betrug. In der Tabelle 1 sind für die Kathode Fig. 4 die Entfernungen e und g der zu G' und O' bzw. O' und L' gehörigen virtuellen Objektebenen mit den nach Gleichung (2) berechneten Werten da verglichen. Als Gegenstandsweite a ist dabei die Strecke O—Spulenspaltmitte eingesetzt.

Tabelle 1. Vergleich zwischen den aus der Spulenstrommessung nach Gl. (2) berechneten (da) und den nach Fig. 8 berechneten (e) bzw. (g) virtuellen Objektabständen.

	b mm	a mm	J mA	dJ mA	da mm	e mm	g mm
Kathodenoberfläche–Brennlinie	440	235	127	0,4	— 2,2	—	— 2,2
	440	235	127	0,4	— 2,2	—	—
Furchengrund–Kathodenoberfläche	440	235	127	— 1,2	6,7	—	—
	440	235	127	— 0,8	4,5	6,3	—
	440	235	127	— 0,75	4,2	—	—

Die Übereinstimmung zwischen da und e bzw. g ist gut, trotzdem der Rechnung nur drei Niveauflächen zugrundegelegt sind; die lichtmikroskopisch gemessene Furchentiefe betrug 0,2 mm. Aus der gemessenen virtuellen Furchentiefe da kann also auch bei genügend weiter Entfernung der magnetischen Elektronenlinse von der Kathode nicht ohne weiteres auf die wirkliche Furchentiefe geschlossen werden, wenn der Potentialverlauf in der Furche nicht bekannt ist.

Herrn Prof. Hertz danken wir für sein dauerndes großes Interesse und die Förderung dieser Arbeit.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

Kristallstrukturen und Elektronenkonfiguration der Übergangs- und einwertigen Metalle.

Von **U. Dehlinger** in Stuttgart.

(Eingegangen am 25. Juli 1935.)

1. Die Lage der Strukturen im periodischen System.

In den sogenannten Übergangsmetallen, d. h. den Elementen mit Ordnungszahlen zwischen 19 (K) und 29 (Cu), 37 (Rb) und 47 (Ag), 55 (Cs) und 79 (Au) bildet sich allmählich die Zehnerschale der *d*-Elektronen aus. Die Alkalimetalle selbst haben nur ein Außenelektron, welches auch im Metallzustand zweifellos als *s*-Elektron anzusprechen ist, Cu, Ag und Au haben, jedenfalls als freie Atome, eine abgeschlossene *d*-Schale und ein *s*-Elektron. Bei den Übergangsmetallen konnte man bisher nicht sagen, wieviele der Außenelektronen im Metallgitter *s*- und wieviele *d*-Elektronen sind. Im folgenden soll nun an Hand des experimentellen Materials eine Regelmäßigkeit in der Aufeinanderfolge der Kristallstrukturen der genannten Elemente im periodischen System nachgewiesen werden, die ganz mit der Ausbildung der *d*-Schale parallel geht und aus der mit großer Wahrscheinlichkeit die Zahl der *s*- und *d*-Elektronen in den einzelnen Vertikalspalten des periodischen Systems ermittelt werden kann.

Dazu ist zunächst folgendes zu beachten: Bei Cu, Ag und Au ist, wie man aus den Gitterkonstanten und aus der gegenseitigen Legierungsfähigkeit innerhalb der Mischungsgruppe I sieht[1]), die Zehnerschale im metallischen Zustand nicht vollständig abgeschlossen, sondern hat zum Teil ein *d*-Elektron an das Elektronengas verloren; die Kristallstruktur dieser Spalte entspricht also nicht derjenigen eines Elementes mit nur einem freien Elektron, wie es sicher die Alkalimetalle besitzen, sondern ist durch die „Atomrumpfwirkung" der Zehnerschale in besonderer Weise bestimmt. Atome mit vollständig abgeschlossener *d*-Schale und einem *s*-Elektron müßten zweifellos das kubisch innenzentrierte Gitter der Alkalimetalle bilden.

Sieht man also zunächst von den einwertigen Metallen ab und faßt nur die Übergangsmetalle ins Auge[2]), so erkennt man leicht, daß die An-

---

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. Elektrochem. **38**, 149, 1932; ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 45, 1933. — [2]) Siehe die Zusammenstellung der Strukturen in G. Masing, Handb. d. Metallphysik I, 1.

ordnung ihrer Kristallstrukturen im periodischen System mit wenigen, besonders zu besprechenden Ausnahmen durchaus symmetrisch zu der Vertikalspalte der Ordnungszahlen 24 (Cr), 42 (Mo) und 74 (W) ist. So enthält die Spalte des Ca (20) die flächenzentriert kubischen Gitter des Ca und Sr und entspricht den ebenfalls flächenzentrierten Gittern des Ni (Ordnungszahl 28), Pd und Pt. In der Spalte des Sc (21) haben wir bei Y, Nd, Er, La und Ce hexagonale dichteste Kugelpackungen, die bei den beiden letzteren Metallen bei höherer Temperatur in ein flächenzentriert kubisches Gitter übergehen. Genau dieselbe Allotropie haben wir aber in der dazu symmetrischen Spalte bei Co (27), während die beiden anderen Elemente Rh und Ir bisher nur ein flächenzentriert kubisches Gitter zeigten. In der folgenden Spalte des Ti (22) und der dazu symmetrisch gelegenen des Fe (26) haben wir die hexagonalen Kugelpackungen von Ti, Zr und Hf, sowie von Ru und Os. In der folgenden Spalte von V (23) und in der dazu symmetrischen des Mn (25) tritt nur bei Re das hexagonale Gitter auf, das als natürliche Fortsetzung der bisher besprochenen Spalten erscheint; in der ganzen Spalte des V zeigt sich entgegen der Symmetrie ein innenzentriert kubisches Gitter. Schließlich steht die Spalte der Cr (24) mit den innenzentriert kubischen Gittern von Cr, Mo und W in der Mitte der Symmetrie. Ihr Gitter ist dasselbe wie das der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs.

Folgende Elemente oder Modifikationen, außer den schon besprochenen Fällen des Cu, Ag und Au, fügen sich nicht in die geschilderte Regelmäßigkeit: Ca hat außer dem hereinpassenden flächenzentriert kubischen Gitter bei höherer Temperatur eine Modifikation mit hexagonaler dichtester Kugelpackung[1]). Diese Umwandlung ist besonders außergewöhnlich, weil bei höherer Temperatur die weniger symmetrische Modifikation stabil ist, was bei keiner anderen allotropen Umwandlung vorkommt[2]). Sie kann daher nicht wie die übrigen auf eine Änderung der — von der Gittersymmetrie abhängigen — Art des Austauschs der Bindungselektronen mit den Nachbaratomen zurückgeführt werden, sondern muß auf einer Umgruppierung der Elektronen des einzelnen Atoms selbst beruhen. Vermutlich enthält die kubisch flächenzentrierte Modifikation, welche in die oben beschriebene, mit dem Aufbau der *d*-Schale parallelgehende Symmetrie hereinpaßt, ein *d*- und ein *s*-Elektron pro Atom, während für die hexagonale Modifikation,

---

[1]) F. Ebert, H. Hartmann u. H. Peiske, ZS. f. anorg. allg. Chem. **213**, 126, 1933; L. Graf, Phys. ZS. **35**, 551, 1934. — [2]) U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **68**, 535, 1931.

welche übereinstimmt mit den sicher zwei s-Elektronen enthaltenden Gittern des Be, Mg, Cd und Zn, zwei s-Elektronen anzunehmen sind.

Die kubisch innenzentrierte Struktur des Ba, die der Symmetrie nach flächenzentriert sein sollte, ebenso wie das bei höherer Temperatur existierende innenzentrierte Gitter des Zr läßt sich vorläufig nicht erklären.

An den Abweichungen von der Regelmäßigkeit, die in den beiden der Mittelspalte der Symmetrie benachbarten Spalten des V und Mn auftreten, zeigt sich schon die Wirksamkeit der Einflüsse, die zu der besonderen Struktur der Mittelspalte selbst führen. So beruht, wie an anderer Stelle gezeigt wurde[1]), die Stabilität der Paare, durch welche die Struktur des α-Mn ausgezeichnet ist, auf der Ausbildung einer abgeschlossenen Schale von 10 d-Elektronen in einem solchen Paar[2]). In ähnlicher Weise ist auch, wie weiter unten gezeigt werden soll, das Auftreten der innenzentrierten Strukturen bei V, Nb und Ta auf die besondere Stabilität der aus 2×5 Elektronen bestehenden Zehnerschale zurückzuführen. Das ebenfalls aus der Symmetrie herausfallende Auftreten der beiden Eisenmodifikationen wird besonders behandelt werden; es beruht auf den magnetischen Eigenschaften des Eisenatoms.

Wir können also folgende Regel aussprechen: Die Strukturen der Übergangsmetalle liegen im periodischen System symmetrisch zu der Vertikalspalte, in welcher sechs Außenelektronen vorhanden sind, und zwar treten bei 2 und 10 Außenelektronen nur kubisch flächenzentrierte Gitter, bei 3 und 9 Außenelektronen hexagonale Kugelpackung und kubisch flächenzentrierte Gitter nebeneinander, bei 4 und 8 sowie wahrscheinlich auch bei 5 und 7 hexagonale Kugelpackungen auf. In der Spalte mit 6 und mit 1 Außenelektron tritt ein innenzentriert kubisches Gitter auf. Diese Regel wird durch 30 oben aufgezählte Elemente bzw. einzelne Modifikationen eines Elements bestätigt. Es widersprechen ihr die Strukturen von 11 Elementen bzw. Modifikationen; davon sind jetzt schon, wie oben erwähnt, 7 Fälle ohne Schwierigkeit erklärbar, nämlich das hexagonale Ca, die innenzentrierten Strukturen des V, Nb und Ta, das α-Mn und die beiden Modifikationen des Fe. Von zwei hierhergehörenden Elementen (Sc und Ma) sind noch keine Strukturen bekannt.

---

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. Elektrochem. **41**, 344, 1935. — [2]) Dabei sind die Paare positiv, die nicht zu Paaren verbundenen Atome negativ geladen, und zwar so viel, daß ein Elektronengas von einem Elektron pro Atom übrigbleibt. Verändert sich das Ladungsverhältnis, so ergeben sich nicht mehr ganzzahlige Elektronenzahlen pro Atom im Elektronengas, die dann nach der Hume-Rotheryschen Regel zum β- und γ-Mn führen.

11. Die Zahl der s- und d-Elektronen.

Die im vorhergehenden aufgestellte Regel läßt sich in den folgenden sehr einfachen Zusammenhang mit dem Elektronenbau der Atome bringen: Genau dieselbe Symmetrie im periodischen System, wie sie diese Regel für die Strukturen ausdrückt, besitzt auch das resultierende Impulsmoment der *d*-Elektronen, das ja bekanntlich am Beginn und am Ende des Aufbaus der abgeschlossenen Zehnerschale die gleiche Größe hat. Wir müssen also annehmen, daß die Strukturtypen der Übergangsmetalle durch das resultierende Impulsmoment der *d*-Elektronen bestimmt werden. In der Mittelspalte der Symmetrie, also der Spalte des Cr, Mo, W muß der Aufbau der *d*-Schale gerade zur Hälfte vollendet sein; von den sechs Außenelektronen dieser Atome muß also im Metallgitter eines ein *s*-Elektron, fünf müssen *d*-Elektronen sein. Entsprechend ist auch bei allen anderen Elementen, deren Strukturen sich der Regel fügen, ein *s*-Elektron anzunehmen, die übrigen sind als *d*-Elektronen zu betrachten. Für die flächenzentrierten Eisen- und Platinmetalle wurde dasselbe Ergebnis schon früher[1]) auf Grund der Überlegung erhalten, daß die Anwesenheit von mehr oder weniger als einem *s*-Elektron im Elektronengas das Auftreten von Hume-Rotheryschen Verbindungen in den gegenseitigen Legierungen dieser Metalle zur Folge haben müßte, was nicht der Fall ist.

Die innenzentriert kubischen Strukturen der Mittelspalte sind im auffallenden Gegensatz zu den sonstigen Übergangsmetallen gleich den Strukturen der Alkalimetalle. Es liegt nahe, den Grund dafür in dem Umstand zu suchen, daß in beiden Fällen die Elektronen eines Atoms gerade die Hälfte einer abgeschlossenen Schale bilden (so daß zwei Atome zusammen abgeschlossene Elektronenkonfigurationen bilden könnten); bei den Alkalimetallen würden ja zwei *s*-Elektronen, bei Cr, Mo, W zehn *d*- und zwei *s*-Elektronen abgeschlossene Schalen ergeben. Daraus folgt auch eine einfache Deutung für die von der Symmetrieregel abweichenden, ebenfalls innenzentrierten Strukturen von V, Ta und Nb. Offenbar besitzen diese Elemente im Metallzustand überhaupt kein *s*-Elektron, sondern es sind alle fünf Außenelektronen *d*-Elektronen, so daß wiederum die Elektronen eines Atoms gerade die Hälfte einer abgeschlossenen Schale bilden.

Auf den empirischen Zusammenhang mit der Supraleitfähigkeit, der sich aus den hier ermittelten Zahlen für die äußersten Elektronen im Metallgitter ergibt, wird an anderer Stelle eingegangen werden.

---

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. Elektrochem. **38**, 149, 1932.

III. Die Rolle der Spin- und Bahnvalenzen beim Aufbau der Gitter.

Die Gitter mit metallischer Bindung sind dadurch gekennzeichnet, daß sie keine räumlich lokalisierten Bindungen enthalten[1]). Eine quantenmechanische Berechnung der Kohäsionsverhältnisse im Na-Gitter durch Slater[2]) hat aber gezeigt, daß man trotzdem die metallische Bindung auf die Ausbildung von abgesättigten Valenzen zurückführen kann. Man kann sich davon in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen folgendes Bild machen: Entsprechend der hohen Koordinationszahl der Metallgitter ist jedes Atom von einer größeren Anzahl genau gleichwertiger Nachbarn umgeben. Wir denken uns jetzt alle Valenzen zu diesen Nachbaratomen, die möglich sind, durch Austausch abgesättigt; dann wird immer noch eine bestimmte Zahl von Nachbarn übrigbleiben, die nicht gebunden sind. Die diesem Zustand entsprechende Eigenfunktion der Elektronen ist nun drei verschiedenartigen Störungen ausgesetzt; je nachdem eine von ihnen überwiegt, stellt sich endgültig die metallische, die homöopolare oder die heteropolare Bindung ein oder es kommt zu Übergängen zwischen den genannten Bindungsarten. Diese Störungen sind folgende:

1. „Ausgleich der Ladungsverteilung". Die zunächst noch nicht gebundenen, gleichwertigen Nachbarn suchen die bindende Eigenfunktion zu sich hinüberzuziehen. Unter dem Einfluß dieser Störung stellt sich eine neue Eigenfunktion ein, welche die ursprünglichen, nach den einzelnen gleichwertigen Nachbarn gerichteten Eigenfunktionen in durchaus symmetrischer Weise enthält, also eine gleichmäßige Verschmierung der Valenz darstellt. Trotzdem ist die Grundlage für die Bindung immer noch die Betätigung dieser Valenz.

Außer der genannten gibt es bekanntlich auch Eigenfunktionen, in welchen ein Teil der ungestörten Funktionen mit positivem, ein andrer Teil mit negativem Vorzeichen enthalten ist; diese haben aber höhere Energieterme.

2. „Lokalisation der Ladungsverteilung". Bei der Bildung der ungestörten Valenz wird zunächst angenommen, daß die Eigenfunktionen der zu bildenden Atome sich ohne Veränderung überlagern. Bei einer besseren Näherung, die als Störung behandelt werden kann, findet man eine Tendenz zu einer Polarisation der einzelnen gebundenen Atome, die zu einer Anhäufung der Ladung zwischen den gebundenen Atomen führt. Sie ist um so größer, je größer die Polarisierbarkeit der ursprünglichen

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1932. — [2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Elektronenbahnen ist, und diese wieder nimmt zu mit der Ladungsdichte und der mittleren Ausdehnung der Bahnen. Offenbar wirken die unter 1. und unter 2. beschriebenen Störungen einander entgegen. Experimentell zeigt sich dies z. B. an dem Unterschied in der Struktur der Alkalimetalle und der Halogene, z. B. von Jod. Beide sind einwertig; im ersteren Falle aber, in dem die Valenz von der Anwesenheit eines einzelnen Elektrons herrührt, haben wir hohe Koordination und metallische Bindung, also Betätigung der Störung 1., im letzteren Falle, in dem die Valenz von einem „Loch in der Edelgasschale" herrührt, die stark polarisierbar ist, haben wir ausgeprägte Bildung von Paaren im Gitter, d. h. starke Lokalisation der Ladungsverteilung und nahezu homöopolare Bindung.

Wie oben erwähnt, ergibt die Störung 1 eine Anzahl Terme, von welchen der in den Nachbaratomen symmetrische am tiefsten liegt. Beim Einschalten einer starken Störung der Art 2 kehrt sich die Reihenfolge um, so daß jetzt ein unsymmetrischer Term am tiefsten liegt. Bleibt aber die Störung 2 schwach, so wird nur der Abstand zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Termen verkleinert. Er kann dann von der Temperaturbewegung überwunden werden, wodurch sich eine regellose Überlagerung der verschiedenen Eigenfunktionen einstellt; dies hat zur Folge, daß die Ladungsverteilung nicht mehr symmetrisch um ein Atom herum ist, sondern in bestimmten Richtungen verdichtet ist. Infolge der im Laufe der Zeit wechselnden Regellosigkeit der Überlagerung aber rotiert die Verdichtung in ebenfalls regelloser Weise um das betrachtete Atom herum. So kommt die wahrscheinlich verhältnismäßig häufige freie Rotation der Ladungsverteilung[1]) zustande.

3. „Polare Ladungsverteilung". Wenn wir nicht, wie bisher vorausgesetzt, gleichartige Atome vor uns haben, sondern Atome oder Atomgruppen, welche zur Bildung positiver oder negativer Ionen neigen, so besteht die Tendenz, die Ladungsverteilung nach einem Atom hinzuziehen, wodurch eine heteropolare Ladungsverteilung entsteht[2]).

Es erscheint somit zulässig, auch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Gesetzmäßigkeiten metallischer Strukturen auf die Ausbildung verschiedenartiger Valenzen zurückzuführen. Bekanntlich unterscheidet man nun zwei Arten von Valenzen, die Spin- und die Bahnvalenzen[3]).

---

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **94**, 231, 1935. — [2]) Beispiele siehe U. Dehlinger, ZS. f. Elektrochem. **41**, 344, 1935. — [3]) Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß es in metallischen Gittern eine dritte Art von allgemeiner Valenz gibt, die ihren Ausdruck in der Hume-Rotheryschen Regel findet, nicht auf einem Austausch von Elektronen, sondern auf der

Die ersteren rühren her von einer Absättigung entgegengesetzt gerichteter Spine, die letzteren von der Wechselwirkung zweier Elektronen mit verschiedenem Bahnimpulsmoment. Es können also *s*-Elektronen, deren Bahn das Impulsmoment Null besitzt, keine Bahnvalenzen betätigen, dagegen sind von *d*-Elektronen mit dem Bahnimpulsmoment Zwei starke Bahnvalenzen zu erwarten. Dabei wird für die Valenzbetätigung eines Atoms das resultierende Impulsmoment der nicht abgeschlossenen Schalen maßgebend sein, welches bekanntlich am Anfang und am Ende des Schalenaufbaus die gleichen Werte annimmt. Es fragt sich nun, ob wir es bei den Übergangsmetallen mit Spin- oder mit Bahnvalenzen zu tun haben. Die Tatsache, daß die Kristallstrukturen der ferromagnetischen Elemente Ni und Co sich unserer Symmetrieregel fügen, trotzdem dort die Spinverteilung vollständig anders ist wie in den dazu symmetrisch gelegenen Strukturen, zeigt unmittelbar, daß die dichtesten Kugelpackungen der Übergangsmetalle nicht durch Spin-, sondern durch Bahnvalenzen zustande kommen. Anders ist es bei den Elementen mit innenzentriert kubischem Gitter, deren Struktur nach Abschnitt II darauf beruht, daß in einem Atom gerade die Hälfte einer abgeschlossenen Schale ausgebildet ist. Ein solches Atom hat nach spektroskopischer Erfahrung kein resultierendes Bahnmoment, dagegen ein maximales Spinmoment. In diesen Metallen wird die Struktur vermutlich durch Spinvalenzen bestimmt werden; daß dabei die Spine sich gegenseitig absättigen, sieht man an der Temperaturunabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität aller Elemente mit innenzentriert kubischem Gitter. Diese Temperaturunabhängigkeit bedeutet ja nach der Theorie[1]), daß am absoluten Nullpunkt der Temperatur noch kein freies magnetisches Moment vorhanden ist, also alle Spine abgesättigt sind[2]).

Bindung durch einzelne überzählige Elektronen beruht und daher bisher nur mit Hilfe der Bloch-Brillouinschen Methode behandelt werden konnte [H. J. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 225, 1934; **147**, 396, 1934; U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **94**, 231, 1935]. Da jedoch die für die Hume-Rotherysche Valenz typischen Strukturverhältnisse in dem hier behandelten Gebiet sich nirgends zeigen, muß man schließen, daß hier die Austauschkräfte wesentlich überwiegen, was wohl auf die dichtere Packung der Elektronen zurückzuführen ist.

[1]) Siehe F. Bloch, Handb. d. Radiologie VI, 2, S. 439, 1934. — [2]) Offenbar ist die Bindung durch Spinvalenzen mit der zuletzt betrachteten Elektronenkonfiguration besonders stark. Darauf deuten die hohen Schmelz- und Siedepunkte der innenzentrierten Gitter der V- und Cr-Spalte hin, sowie die Tatsache, daß die Zahl von einem *s*-Elektron pro Atom im Metallgitter besonders bevorzugt ist.

Wir können somit dem experimentellen Material den folgenden Satz entnehmen: Wenn die Bindung durch Bahnvalenzen überwiegt, stellt sich eine dichteste Kugelpackung ein, und zwar bei Anwesenheit von nur einem *d*-Elektron pro Atom eine kubische, bei Anwesenheit von mehr als einem *d*-Elektron pro Atom eine hexagonale oder kubische Kugelpackung. Wenn die Bindung durch Spinvalenzen überwiegt, stellt sich ein innenzentriert kubisches Gitter ein.

Durch anschauliche Überlegungen im Anschluß an Slater (l. c.) kann dieser Satz qualitativ verständlich gemacht werden. Wir betrachten dazu zunächst die Spinvalenzen in einem innenzentrierten und einem flächenzentrierten kubischen Gitter nebeneinander, und zwar vorläufig im Falle des temperaturunabhängigen Paramagnetismus, in dem sich die Spine gegenseitig vollständig absättigen, und von Atomen, deren Austauschintegral stets negativ ist. Wir müssen also insgesamt die gleiche Zahl von Atomen mit der einen und mit der entgegengesetzten Spinrichtung haben. Ist mehr als ein Valenzelektron pro Atom vorhanden, so müssen wir diese Verteilung für jedes einzelne Elektron im Atom vornehmen. Um übersichtliche Verhältnisse zu bekommen, nehmen wir nach Slater eine regelmäßige Verteilung der Atome bzw. einzelnen Elektronen mit den beiden entgegengesetzten Spinrichtungen an, und zwar die einfachste Verteilung im Verhältnis 1 : 1, die es im innenzentrierten und flächenzentrierten kubischen Gitter gibt[1]). Im ersteren ist dies die Verteilung des Caesiumchloridtyps, im letzteren die von CuPt (kubisch). Wir greifen nun ein Atom heraus und betrachten die Spinvalenzen, die es mit seinen Nachbarn erster, zweiter und höherer Sphäre bilden kann. Im innenzentrierten Gitter ist dann jedes Atom von acht Nachbarn erster Sphäre mit entgegengesetzter und von sechs Nachbarn zweiter Sphäre mit gleicher Spinrichtung umgeben; der Abstand der zweiten Sphäre verhält sich zu dem der ersten wie 1,15 : 1. Wir haben also in erster Sphäre Anziehung durch Spinvalenzen wegen der entgegengesetzten Spine, in zweiter Sphäre Abstoßung (Tabelle 1). Im flächenzentrierten Gitter tragen von den zwölf Nachbarn erster Sphäre sechs gleichgerichteten, sechs entgegengesetzt gerichteten Spin; wir haben also in erster Sphäre im Mittel weder Anziehung noch Abstoßung. In zweiter Sphäre (Abstand 1,41 : 1) liegen sechs Nachbarn mit entgegengesetztem Spin, die somit angezogen werden. Bisher haben wir im innenzentrierten Gitter 15 Atome berücksichtigt, von welchen sieben gleichen, acht ent-

[1]) Eine gruppentheoretische Übersicht über die verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten im Handb. d. Metallphysik I, 1.

gegengesetzten Spin trugen. Auch bei den noch nicht berücksichtigten Atomen höherer Sphäre werden wir daher ungefähr gleichviel Spine der einen wie der entgegengesetzten Richtung haben; dagegen haben wir beim flächenzentrierten Gitter bisher 19 Atome berücksichtigt, von welchen 12 entgegengesetzten und nur 7 gleichen Spin trugen, so daß von den Nachbarn höherer Sphäre eine größere Zahl gleichen Spin tragen wird und daher von diesen Nachbarn eine gegenüber dem innenzentrierten Gitter größere Abstoßung ausgeübt werden wird. Wir können jetzt den Vergleich durchführen (Tabelle 1): Im innenzentrierten Gitter in erster Sphäre Anziehung, in zweiter Abstoßung, im flächenzentrierten in erster Sphäre Kompensation, in zweiter Anziehung und in höherer Sphäre ein Beitrag zur Abstoßung. Wenn der Unterschied der Austauschintegrale erster und zweiter Sphäre nicht allzu klein ist, wird offensichtlich im innenzentrierten Gitter die gesamte Anziehung größer sein, als im flächenzentrierten, also das erstere stabiler sein als das letztere.

Tabelle 1.

Anziehung (+) und Abstoßung (−) durch Spinvalenzen.

	1 Paramagnetisch, Austauschintegral negativ z. B. Na, Cr	2 Ferromagnetisch, Austauschintegral positiv z. B. Ni	3 Paramagnetisch, Austauschintegral positiv z. B. Ni, Pd	4 Ferromagnetisch, Fall des Fe	5 Paramagnetisch, Fall des Fe
Innenzentriertes Gitter:					
1. Sphäre	+	+	−	−	+
2. Sphäre	−	+	+	+	+
Höhere Sphären . . .	+ −	+ +	+ −	+ +	+ −
Flächenzentriertes Gitter:					
1. Sphäre	+ −	+ +	+ −	− −	+ −
2. Sphäre	+	+	−	+	−
Höhere Sphären . . .	−	+	+	+	+
	+ −	+ +	+ −	+ +	+ −

Für ein ferromagnetisches Gitter, in welchem alle Spins gleichgerichtet sind und das mit Atomen besetzt ist, deren Austauschintegral überall positiv ist, z. B. Ni, haben wir die in Spalte 2 der Tabelle 1 dargestellten Verhältnisse. Danach wird hier auch durch die Spinvalenzen das flächenzentrierte Gitter etwas bevorzugt. Im paramagnetischen Falle mit positivem Austauschintegral ist der Unterschied zwischen beiden Gitterarten kleiner. In beiden Fällen trägt wohl die Wirkung der Bahnvalenzen den Hauptteil zur Stabilität der flächenzentrierten Gitter bei.

Das Bahnimpulsmoment der *d*-Elektronen hat wesentlich mehr Einstellungsmöglichkeiten als der Spin. Daher kann man bei Bahnvalenzen stets eine Verteilung der Impulsmomente finden, bei der sämtliche zwölf Nachbarn erster Sphäre im flächenzentrierten Gitter andere Impulskomponenten als das Mittelatom haben; Abstoßung einzelner Atome erster Sphäre ist daher hier auch bei hoher Koordinationszahl nicht zu erwarten. Deshalb wird sich bei Bahnvalenzen stets dasjenige Gitter einstellen, das möglichst viele Nachbarn erster Sphäre, in welcher die Anziehung am größten ist, enthält, also eine dichteste Kugelpackung.

Die hexagonale dichteste Kugelpackung unterscheidet sich von der kubischen (dem flächenzentrierten kubischen Gitter) hauptsächlich dadurch, daß die zwei in Richtung der hexagonalen Achse liegenden Nachbarn zweiter Sphäre kleineren Abstand haben. Dies deutet auf eine Lokalisation der Bahnvalenz zweiter Sphäre in Richtung der hexagonalen Achse in dem oben erörterten Sinn. Ist diese Lokalisation stark ausgeprägt, was offenbar bei großem Wert des resultierenden Impulsmomentes der *d*-Elektronen eintritt, so ist die hexagonale Kugelpackung auch bei hohen Temperaturen stabil. Ist sie schwächer, so erhalten wir, wie oben beschrieben, bei höheren Temperaturen eine freie Rotation der Ladungsverteilung in den Richtungen zu den Nachbarn zweiter Sphäre hin. Dazu müssen aber alle Nachbarn zweiter Sphäre gleichweit entfernt sein, was eine Lockerung dieser Bindung und einen Übergang zur kubischen dichtesten Kugelpackung bedingt. Trotz dieser Abnahme der Bindungsenergie ist die kubische Kugelpackung gegenüber der hexagonalen bei höheren Temperaturen stabil, weil die freie Rotation der Ladungsverteilung eine Entropieerhöhung zur Folge hat[1]). Wie nach dem Obigen zu erwarten ist, tritt diese Allotropie bei mittlerer Stärke des resultierenden Impulsmomentes der *d*-Elektronen, nämlich bei zwei und bei acht *d*-Elektronen auf.

IV. Die Kristallgitter des Eisens.

Bei einem Vergleich der ferromagnetischen Sättigungsmomente des Eisens mit denjenigen des Kobalts und Nickels und ihrer Mischkristalle[2]) war es notwendig anzunehmen, daß beim Eisen das Austauschintegral zwischen Nachbaratomen erster Sphäre noch negative Werte besitzt, also die Spine gegenseitig abzusättigen sucht, und erst zwischen Nachbarn zweiter und höherer Sphäre positiv wird, was bekanntlich zum Zustande-

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **68**, 535, 1931. — [2]) U. Dehlinger, ZS. f. Elektrochem. im Druck.

kommen des Ferromagnetismus notwendig ist. Mit dieser Annahme kann nun auch die Tatsache verständlich gemacht werden, daß beim Eisen, trotzdem das Atom Bahnvalenzen ausüben kann, die Spinvalenzen überwiegen und bei tiefen Temperaturen zu einem innenzentriert kubischen Gitter führen.

Wir betrachten dazu zunächst das paramagnetische innenzentrierte β-Fe und das ebenfalls paramagnetische flächenzentrierte γ-Fe. Wir können dann die Überlegungen von III. übernehmen; infolge des Vorzeichenwechsels des Austauschintegrals in zweiter und höherer Sphäre tritt aber hier Abstoßung ein, wo oben Anziehung bestand und umgekehrt. Wie ein Vergleich von Spalte 1 der Tabelle 1 mit Spalte 5 zeigt, wird durch den Vorzeichenwechsel des Austauschintegrals der Unterschied in der Bindung des innenzentrierten gegenüber dem flächenzentrierten Gitter noch wesentlich verstärkt, so daß sich der Einfluß der Spinvalenzen, die das innenzentrierte Gitter bevorzugen, gegenüber dem der Bahnvalenzen durchsetzen kann und das innenzentrierte Gitter stabiler wird als das flächenzentrierte.

Weiter (Spalte 4 von Tabelle 1) betrachten wir nebeneinander ein ferromagnetisches innenzentriertes und ein ebenfalls ferromagnetisches flächenzentriertes Eisengitter und zwar in dem auch beim absoluten Nullpunkt nicht ganz verwirklichten Grenzfall, in dem alle Spine gleichgerichtet sind. Wegen des Vorzeichenwechsels des Austauschintegrals haben wir dann in erster Sphäre in beiden Fällen Abstoßung, in zweiter und höherer Sphäre Anziehung. Da aber im innenzentrierten Gitter wegen der kleineren Koordinationszahl erster Sphäre der Einfluß dieser Sphäre geringer ist als im flächenzentrierten Gitter, ist auch hier die größere Stabilität des ersteren Gitters verständlich.

Bei einem Vergleich von Spalte 4 mit Spalte 5 der Tabelle 1 sieht man sehr deutlich, daß das paramagnetische flächenzentrierte Gitter stabiler ist als das ferromagnetische flächenzentrierte Gitter. Weniger deutlich dagegen ist der Unterschied zwischen den beiden innenzentrierten Gittern; in der Tat ist auch, wie oben bemerkt, nach dem Wert des Sättigungsmoments bei sehr tiefen Temperaturen ein Zustand verwirklicht, der zwischen den beiden in Spalte 4 und 5 dargestellten Grenzfällen liegt, allerdings näher bei dem Fall der Spalte 4, also beim ferromagnetischen Gitter.

Die Bindungsenergie der Spinvalenzen nimmt also in folgender Reihenfolge ab: Ferromagn. innenzentr. (α), paramagn. innenzentr. (β), paramagn. flächenzentr. (γ), ferromagn. flächenzentr. Dabei muß die Reihenfolge der beiden erstgenannten Zustände der Erfahrung entnommen werden, im übrigen geht sie aus Tabelle 1 hervor. Diesen Energieverhältnissen ent-

sprechend ist bei sehr tiefen Temperaturen der erste Zustand der Folge, das α-Fe, stabil. Um die Stabilität bei höheren Temperaturen beurteilen zu können, muß die Entropie berücksichtigt werden, die den einzelnen Zuständen infolge der Möglichkeit, einzelne Bauelemente regellos zu verteilen, zukommt, wobei wir, wie in früheren derartigen Untersuchungen, von den Gitterschwingungen absehen. In den ferromagnetischen Zuständen kann die Spinrichtung der einzelnen Atome nicht geändert werden, daher wird in diesen Zuständen die Spinrichtung keinen Beitrag zur Entropie liefern; wohl aber ist dies in den paramagnetischen Zuständen möglich und zwar dann, wenn die Suszeptibilität entsprechend dem Curieschen Gesetz temperaturabhängig ist, was bekanntlich einer freien Drehbarkeit der Spine entspricht. Infolge dieses Entropiegliedes, das in der freien Energie erst bei höherer Temperatur wirksam wird, entsteht bekanntlich ganz allgemein der Curiepunkt, in unserem Fall der mit steigender Temperatur eintretende Übergang vom α- in den β-Zustand. Weiterhin ergibt sich hieraus, daß der oben aufgeführte Zustand ferromagn. flächenzentr. bei keiner Temperatur stabil sein kann, da er ja kleinere Bindungsenergie und kleinere Entropie besitzt als der paramagnetische Zustand mit demselben Gitter.

Die Suszeptibilität des paramagnetischen flächenzentrierten γ-Eisens ist viel weniger von der Temperatur abhängig als die des innenzentrierten β-Eisens. Auch dies läßt sich an Hand der Tabelle 1 verstehen: Im Zustand der freien Drehbarkeit der Spine, der der stärkeren Temperaturabhängigkeit entspricht, kommt es häufig vor, daß die Spine benachbarter Atome wie im ferromagnetischen Fall gleichgerichtet sind. Freie Drehbarkeit wird sich daher dann einstellen, wenn der Energieunterschied zwischen ferromagnetischem und paramagnetischem Zustand (mit vollständig abgesättigten Spinen) nicht zu groß ist. Wie man aus Tabelle 1 sieht, ist dieser Unterschied für das innenzentrierte Gitter sicher kleiner als für das flächenzentrierte Gitter.

Wegen dieser Verminderung der freien Drehbarkeit beim Übergang vom β- zum γ-Fe kann dieser mit steigender Temperatur eintretende Übergang sicher nicht mit Hilfe des von der Spineinstellung herrührenden Entropieanteils erklärt werden. Um ihn zu deuten, müssen wir auf das Bahnimpulsmoment zurückgreifen. Wie im vorhergehenden Abschnitt an Hand der hexagonalen Strukturen, die in der Nachbarschaft des Eisens im periodischen System auftreten, gezeigt wurde, sind die *d*-Elektronen bei den Atomen mit dem hohen Impulsmoment des Eisens stets in einer bestimmten Richtung lokalisiert. Bei höherer Temperatur geht die Lokalisation über

in eine freie Rotation der Ladungsverteilung, die einen Beitrag zur Gitterentropie liefert. Dieses Entropieglied ist um so größer, je größer die Koordinationszahl erster und zweiter Sphäre des Gitters ist, es wächst also in der Reihenfolge innenzentriert kubisch, hexagonale Kugelpackung, flächenzentriert kubisch. Insbesondere entsteht also infolge dieser freien Rotation der Ladungsverteilung der d-Schale beim Übergang vom innenzentrierten zum flächenzentrierten Gitter eine Entropieerhöhung, welche die Stabilität des letzteren Gitters bei höheren Temperaturen erklärt. Offenbar erscheint im Fall des Eisens die hexagonale Kugelpackung deshalb nicht[1]), weil der Stabilitätsbereich des innenzentrierten Gitters durch die Spinvalenzen zu genügend hohen Temperaturen hinaufgerückt wird.

Die durch die freie Rotation der Ladungsverteilung entstehende Entropiezunahme besitzt dieselbe Größenordnung von ungefähr $R \cdot \ln 2$ cal/Mol grad (R Gaskonstante) wie die von der freien Rotation der Spine herrührende Entropie. Nun ist der Temperaturkoeffizient der Suszeptibilität im innenzentrierten Gitter nicht konstant, sondern steigt an, d. h. die freie Drehbarkeit der Spine ist oberhalb des Curie-Punktes noch nicht vollständig ausgebildet, sondern steigt mit der Temperatur noch an. So kann es kommen, daß bei sehr hohen Temperaturen die von der Spinrotation herrührende Entropie des innenzentrierten Gitters größer wird als die von der Rotation der Ladungsverteilung herrührende Entropie des flächenzentrierten Gitters und deshalb das erstere Gitter wieder stabiler wird (δ-Fe).

In einer früheren Arbeit[2]) wurden die Änderungen der freien Energie bei den Umwandlungen des Eisens unter Einführung des Begriffs der Gitterentropie an Hand der Wärmetönungen und des Temperaturverlaufs der Suszeptibilität beschrieben. Wie im vorhergehenden gezeigt wurde, ist es jetzt gelungen, alle dort zugrunde gelegten Annahmen wenigstens qualitativ auf Veränderungen in der Elektronenkonfiguration zurückzuführen, wie sie auch bei anderen Elementen in der Nachbarschaft des Eisens gefunden wurden. Die besondere Komplikation beim Eisen rührt davon her, daß sich hier die Spinrotation und die Rotation der Ladungsverteilung, die sonst in ganz verschiedenen Temperaturgebieten hervortreten, überlagern.

Zusammenfassung.

1. An Hand des empirischen Materials wird folgende, mit wenigen, größtenteils erklärbaren Ausnahmen gültige Regel aufgestellt: Die Kristall-

[1]) Dagegen hat $MnFe_5$ ein solches Gitter. — [2]) U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **68**, 535, 1931.

strukturen der Übergangsmetalle liegen im periodischen System symmetrisch zu der Spalte des Cr, Mo, W, in welcher sechs Außenelektronen pro Atom vorhanden sind; und zwar besitzen alle sich der Symmetrie fügenden Elemente bzw. Modifikationen kubische oder hexagonale dichteste Kugelpackung, nur die Elemente der genannten Mittelspalte haben dasselbe innenzentrierte Gitter wie die Elemente mit nur einem Außenelektron.

2. Aus der Regel ergibt sich, daß die Strukturen der Übergangsmetalle durch den allmählichen Aufbau der *d*-Elektronenschale bestimmt werden; daraus folgt dann, daß alle sich der Symmetrie fügenden Metalle nur ein *s*-Außenelektron pro Atom besitzen, während die übrigen Außenelektronen *d*-Elektronen sind.

3. Wenn das resultierende Bahnimpulsmoment der *d*-Elektronen Null ist, wenn also keine Bahnvalenzen zu erwarten sind, tritt ein innenzentriert kubisches Gitter auf, sonst eine hexagonale oder kubische dichteste Kugelpackung. Beides läßt sich qualitativ theoretisch begründen.

4. Infolge eines besonderen, aus den ferromagnetischen Eigenschaften erschlossenen Verlaufs des Austauschintegrals überwiegen beim Eisen die Spinvalenzen über die Bahnvalenzen und stabilisieren so bei tiefen Temperaturen das innenzentrierte Gitter. Die bei höheren Temperaturen eintretenden Umwandlungen werden durch die aus der Rotation der Spine und der Rotation der Ladungsverteilung folgende Gitterentropie bestimmt.

Eine magnetische Elektronenlinse ohne Bilddrehung.

Von **G. Stabenow** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1935.)

Es werden die Abbildungsverhältnisse bei Zusammenschalten zweier magnetischer Linsen, die umgekehrt vom Strom durchflossen werden, untersucht. Es zeigt sich, daß es möglich ist, bei geeigneter Wahl der Stromstärken in beiden Spulen ein Bild zu erhalten, das wie bei der Glaslinse in der Optik oder der analogen elektrischen Linse gerade umgekehrt ist.

1. Problemstellung. Bei einer in feldfreiem Raum befindlichen Busch-Linse[1]) mit der Brechkraft[2])

$$\frac{1}{f} = \frac{0{,}022}{U} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 \, \mathrm{d}z, \tag{1}$$

wobei f die Brennweite in cm, U die insgesamt von den Elektronen durchlaufene Spannung in Volt, H die magnetische Feldstärke in Gauß und z die Koordinate in Richtung der Achse der Busch-Linse in cm bedeutet, tritt stets eine Bilddrehung ψ gegenüber dem umgekehrten Bild, das man z. B. bei der optischen Abbildung durch eine Glaslinse erhält, auf[2]),

$$\psi = \frac{0{,}15}{\sqrt{U}} \int_{-\infty}^{+\infty} H \, \mathrm{d}z. \tag{2}$$

Diese Bilddrehung ist für viele praktische Zwecke unbequem. Es muß jedoch möglich sein, durch Wahl eines geeigneten magnetischen Feldes eine vorgegebene Brechkraft *und* einen vorgegebenen Drehwinkel, z. B. 0^0 (umgekehrtes Bild) zu erzielen, da Brechkraft und Drehwinkel nicht in dem gleichen funktionalen Zusammenhang mit der Feldstärke H stehen, sondern die Brechkraft quadratisch, der Drehwinkel aber linear von ihr abhängt[3]). Es liegt nahe, die Verwirklichung dieser theoretischen Überlegung durch Hintereinanderschalten zweier üblicher Spulen zu versuchen, die in umgekehrter Richtung vom Strome durchflossen werden. Nach Formel (2), in der der Strom bzw. die Feldstärke *linear* enthalten ist, wird durch die zweite Spule die Drehung in umgekehrter Richtung erfolgen.

---

[1]) Wir wollen eine magnetische Linse als Busch-Linse bezeichnen, um den großen Verdiensten von Prof. H. Busch um die geometrische Elektronenoptik Ausdruck zu geben. — [2]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926. — [3]) Wir sprechen hier also nicht von einer Linsenanordnung mit Zwischenbild, sondern — in optischer Sprechweise — einem zusammengesetzten Objektiv.

Dagegen werden die Brechkräfte sich nicht entgegenwirken, da in den Ausdruck (1) für die Brechkraft das von der Stromrichtung unabhängige Quadrat der Feldstärke eingeht.

2. Versuchsanordnung. Um einfache Verhältnisse zu erhalten, wurde die Versuchsanordnung so gewählt, daß der Strahlengang zwischen Gegenstand und Schirm im feldfreien Raum verlief, d. h. daß die vom Objekt ausgehenden Strahlen kein Spannungsgefälle mehr durchlaufen. Die Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Länge des Abbildungsstrahlenganges von B_2 bis zum Schirm S betrug $L = 61$ cm. Als Elektronenquelle diente der Glühdraht K aus thoriertem Wolfram von 0,2 mm Durchmesser und 20 mm Länge. Zwischen dem Glühdraht und dem Anodenzylinder A, in dem zwei Schlitzblenden B_1 und B_2 eingebaut waren, lag eine Spannung von 1500 Volt. Die Blende B_2 diente als Objekt für die Abbildung. Als Busch-Linsen M_1 und M_2 wurden übliche eisengepanzerte Spulen mit einem Innendurchmesser von etwa 8,0 cm und einer Spaltbreite von 0,5 cm benutzt[1]). Die Brechkräfte und die Drehwinkel in Abhängigkeit vom Strom[2]) gibt Fig. 2. Dabei ist die Brennweite unter der Annahme errechnet worden, daß man sich die Wirkung der Linse in der Ebene durch die Spaltmitte vereinigt denken darf, also unter Gegenstandsweite a die Entfernung vom Gegenstand zur Spaltmitte zu verstehen hat; a/L gibt demnach die relative Lage der Spaltmitte zwischen Gegenstand und Bild.

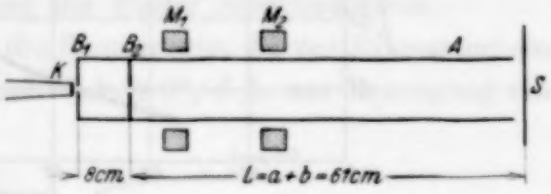


Fig. 1. Schema der Meßanordnung.

3. Gleichzeitige Verwendung beider Busch-Linsen in größerem Abstand. Wir bringen nun die beiden Linsen an bestimmte feste Stellen im Strahlengang, um zu untersuchen, wie die Kombination beider Linsen wirkt[3]). Wir wählen z. B. die Entfernung zwischen Objekt und Spaltmitte $a_1 = 2{,}8$ cm, $a_2 = 15{,}2$ cm, also den Abstand der Schlitzmitten $\Delta = 12{,}4$ cm. Mit $L = 61$ cm wird $\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{61 - a}$ und damit nach Fig. 2 bei Einschaltung von jeweils nur einer Linse $I_1 = 120$ mA, $I_2 = 47$ mA und $\psi_1 = 118^0$, $\psi_2 = 59^0$. Der Feldstärkenabfall der beiden Spulen ist in Fig. 3 unter

[1]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 396, 1931. — [2]) In Wirklichkeit waren für die Spulen verschiedene Ströme erforderlich, um gleiche Brechkraft zu erzielen, da die Windungszahlen sich unterschieden. Zur Vereinfachung der Darstellung sind die Meßwerte der zweiten Spule größerer Windungszahlen auf die der ersten reduziert. — [3]) Die Brennweiten der Linsen werden so gewählt, daß kein Zwischenbild auftritt.

Benutzung früherer Messungen dargestellt[1]). Man sieht, daß bei der gewählten Entfernung der beiden Spulen die Felder etwas ineinandergreifen.

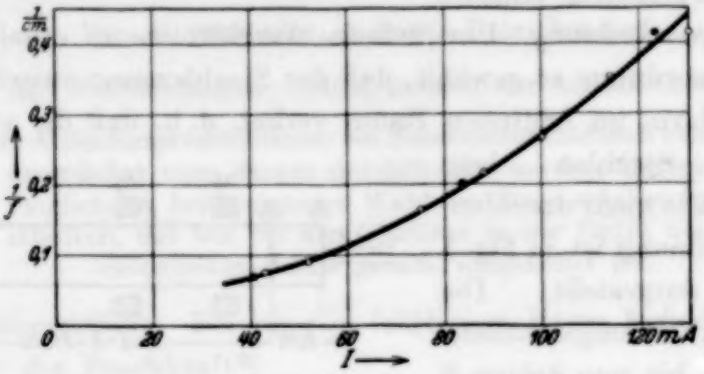


Fig. 2a.

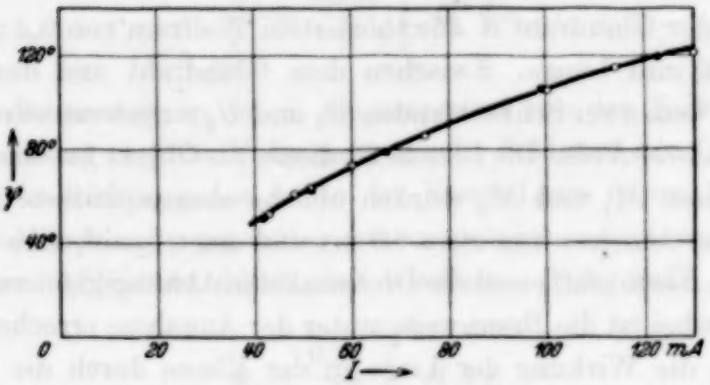


Fig. 2b.

a) Brechkraft $1/f$, b) Drehwinkel ψ der Busch-Linse M_1 ○ ○ ○, der Busch-Linse M_2 ● ● ●

Wir schalten nun beide Spulen ein und schicken den Strom durch die Spulen in umgekehrter Richtung. Die Stromstärke wählen wir so, daß ein scharfes Bild entsteht. Dabei heben sich zwar die Brechkräfte nicht auf, denn die Brechkraft ist, wie schon oben erwähnt, dem Quadrat der Stromstärke proportional, wohl aber nach Formel (2) zum Teil die Drehwinkel. Bei Benutzung beider Spulen, die nun mit kleineren Stromstärken betrieben werden müssen, damit die erforderliche Gesamtbrechkraft er-

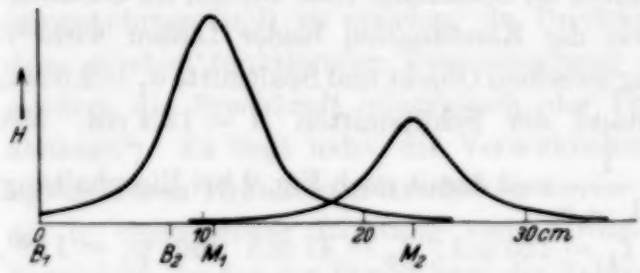


Fig. 3. Beispiel des Verlaufs der Feldstärke zweier Busch-Linsen.

[1]) H. Johannson u. W. Knecht, ZS. f. Phys. **86**, 367, 1933.

halten wird, ergibt sich z. B. bei $J_1 = 102$ mA und $J_2 = 40$ mA wieder ein scharfes Bild des Spaltes. Die Drehwinkel sind nach Fig. 2 bei entgegengesetzt geschalteten Spulen $\psi_1 = 107^0$, $\psi_2 = -50^0$. Der wirklich auftretende Drehwinkel sollte jetzt also $\psi_1 - \psi_2 = \psi = 57^0$ sein. Experimentell findet man eine Bilddrehung von etwa 47^0. Die Abweichung zwischen dem experimentell gefundenen und dem berechneten Winkel ist auf die aus Fig. 3 ersichtliche Überlagerung der Felder zurückzuführen.

Durch Probieren erhalten wir die Stromwerte, die zur Erzeugung eines Bildes und zur Herstellung des Drehwinkels 0^0, d. h. zur Erzeugung eines

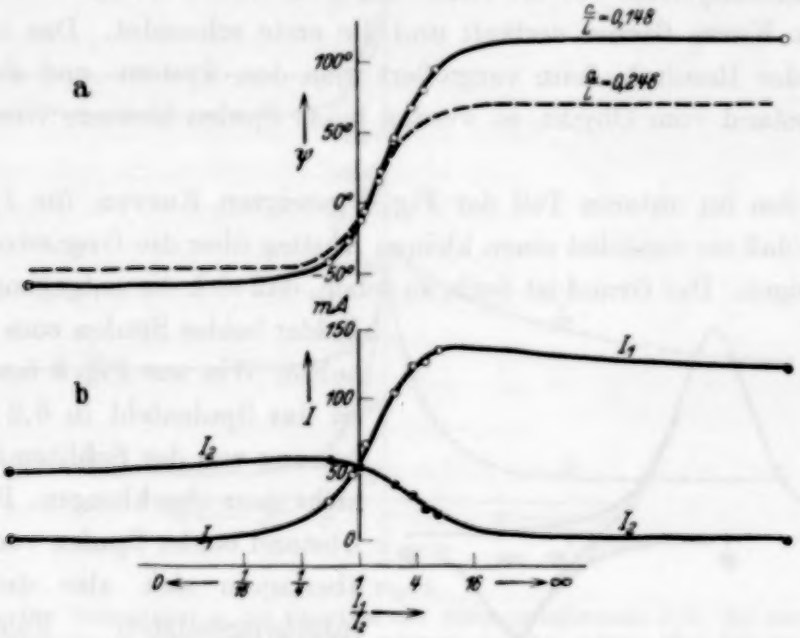


Fig. 4.
a) Der Drehwinkel ψ als Funktion der Stromverhältnisse I_1/I_2 für zwei verschiedene Stellungen a/L des Systems auf der Achse, aber bei Konstanten $\Delta = 12{,}4$ cm.
b) Die Ströme I_1 und I_2 in Abhängigkeit von I_1/I_2 für $a/L = 0{,}148$.

umgekehrten Bildes, erforderlich sind. In Fig. 4 ist der resultierende Drehwinkel bei verschiedenen Strömen in beiden Spulen, aber scharfer Abbildung, aufgetragen[1]) in Abhängigkeit von dem Verhältnis I_1/I_2, für das ein logarithmischer Maßstab gewählt ist. Ist nur M_1 eingeschaltet, das Verhältnis I_1/I_2 also unendlich, so erhält man den Wert $\psi = \psi_1$. Ist nur die Linse M_2 von Strom durchflossen, so ist $I_1/I_2 = 0$ und $\psi = \psi_2$. Es ist $|\psi_2| < |\psi_1|$, weil die Spule M_2 vom Objekt weiter entfernt ist als M_1, weil ihre Brennweite also größer ist. Bei Zusammenwirken beider Linsen

[1]) Unter a ist bei zwei Linsen die Entfernung des Objektes von der Mitte der Linsen, also $a_1 + \Delta/2$ oder $a_2 - \Delta/2$ verstanden.

wird das Bild entsprechend der überwiegenden Wirkung der vorderen oder hinteren Linse gedreht. Der resultierende Winkel bewegt sich dabei zwischen den durch $I_1 = 0$ und $I_2 = 0$ gegebenen Grenzwinkeln ψ_1 und ψ_2. In derselben Abbildung sind unten die zugehörigen Stromstärken I_1 und I_2 als Ordinate aufgetragen. Abszisse ist wieder I_1/I_2. Die Kurven zeigen deutlich, wie bei Annäherung an den Grenzwinkel die Wirkung der einen Linse steigt, die der anderen abnimmt. Die zweite, nur im oberen Teil der Fig. 4 gestrichelt eingetragene Kurve zeigt die Größe des Drehwinkels bei gleichem Linsenabstand Δ, jedoch bei einer Verschiebung des ganzen Linsensystems auf der Achse um 6 cm zum Schirm. Es zeigt sich, daß diese Kurve flacher verläuft und die erste schneidet. Das ist ein zu erwartendes Resultat, denn vergrößert man den System- und damit den Spulenabstand vom Objekt, so werden beide Spulen kleinere Grenzwinkel haben.

Bei den im unteren Teil der Fig. 4 gezeigten Kurven für I_1 und I_2 fällt auf, daß sie zunächst einen kleinen Anstieg über die Grenzstromstärke hinaus zeigen. Der Grund ist darin zu sehen, daß sich die entgegengesetzten Felder beider Spulen zum Teil aufheben. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist das Spulenfeld in 6,2 cm Entfernung von der Schlitzmitte noch nicht ganz abgeklungen. Bei einem Abstand beider Spulen von 12,4 cm überlagern sich also die beiden entgegengesetzten Feldstärken. In Fig. 5 ist die Überlagerung unter Benutzung von Fig. 3 für $\Delta = 12{,}4$ cm dargestellt. Wegen dieser Überlagerung fällt ein Teil des durch den Strom erzeugten Feldes für die Abbildungswirkung aus. Der Strom muß also in jeder Spule erhöht werden, damit die Restbereiche die für die Abbildung nötige Feldstärke haben.

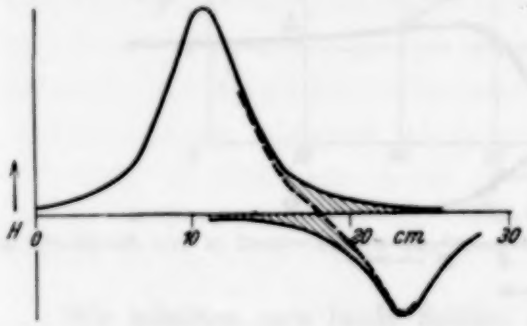


Fig. 5. Beispiel einer Überlagerung der entgegengesetzten Felder beider Spulen ($\Delta = 12{,}4$ cm).

4. Der Einfluß des Spulenabstandes. Bisher waren die Spulen soweit voneinander entfernt, daß die Durchdringung der Felder nur gering war. Die Kurven in Fig. 6 zeigen jetzt die entsprechenden Kurven wie Fig. 4, aber für $\Delta = 2{,}4$ cm. Auf dem unteren Teil der Fig. 6 sind wieder die zu einem bestimmten Verhältnis I_1/I_2 gehörige Stromstärken I_1 und I_2 aufgetragen, und zwar nur für die ausgezogene obere Kurve. Im Gegensatz zu den Kurven in Fig. 4 zeigen diese Kurven in der Mitte ein

stark ausgeprägtes Maximum. Das bedeutet, daß für beide Spulen zur Abbildung verhältnismäßig große Stromstärken nötig sind. Diese Maxima sind wegen der schon diskutierten Überlagerung der Felder zu erwarten, da bei engem Spulenabstand sich ein großer Teil des Feldes aufheben wird und die Ströme in beiden Spulen also zur Aufrechterhaltung der nötigen

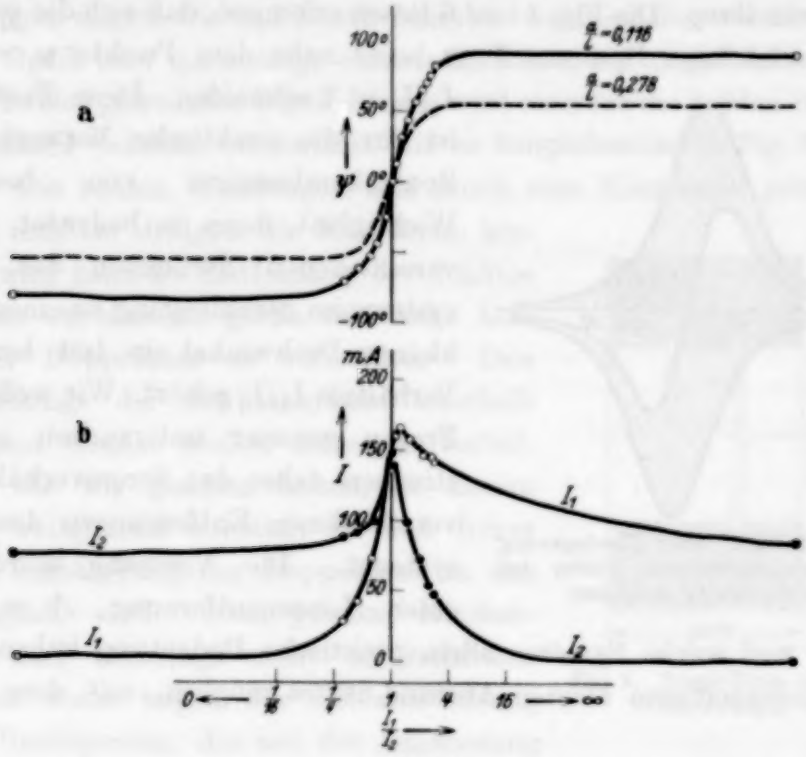


Fig. 6.

a) Der Drehwinkel ψ als Funktion des Stromverhältnisses I_1/I_2 für zwei verschiedene Stellungen a/L des Systems auf der Achse, aber bei konstantem $\Delta = 2{,}4$ cm.

b) Die Ströme I_1 und I_2 in Abhängigkeit von I_1/I_2 für $a/L = 0{,}116$.

Abbildungsfeldstärke erhöht werden müssen. In Fig. 7 ist die Überlagerung für $\Delta = 2{,}4$ cm dargestellt. Dabei ist H_1 etwa gleich H_2 gewählt worden. Die Fig. 7 gibt also die Verhältnisse an den Maximastellen wieder.

Die oberen zwei Kurven in Fig. 6 zeigen die Abhängigkeit des resultierenden Drehwinkels ψ von dem Verhältnis I_1/I_2. Jede Kurve gilt für eine bestimmte Stellung des Spulensystems der Achse. Der Verlauf dieser Kurven ist steiler als der in Fig. 4. Ferner liegen die Kurven fast symmetrisch zu dem Punkt $\psi = 0^0$ und $I_1/I_2 = 1$. Die Erklärung ist folgende: Bei kleiner Entfernung $M_1 M_2 = \Delta$ sind beide Spulen, weil sie vom Objekt etwa gleich weit entfernt sind, in ihrer Wirkung ungefähr gleichwertig. Bei großer Entfernung $M_1 M_2$ dagegen und einem damit verbundenen

größeren Abstand der zweiten Spule vom Objekt überwiegt die Wirkung der ersten Spule, und die Kurven sind zu Werten der ersten Spule, also größeren positiven Drehwinkeln und größerem Stromverhältnis I_1/I_2 verschoben.

5. Das Stromverhältnis I_1/I_2 bei konstantem Drehwinkel in Abhängigkeit der Systemstellung. Die Fig. 4 und 6 lassen erkennen, daß sich die ψ-Kurven trotz verschiedener Spulenstellung beide nahe dem Punkte $\psi = 0^0$ und $I_1/I_2 = 1$ schneiden. Diese Feststellung ist für die praktische Verwertung der Spulenkombination von besonderer Wichtigkeit, denn sie bedeutet, daß bei verschiedenen Stellungen des Linsensystems im Strahlengang zu einem festen kleinen Drehwinkel ein fast konstantes Verhältnis I_1/I_2 gehört. Wir wollen diese Fragen genauer untersuchen und bestimmen daher das Stromverhältnis bei verschiedenen Entfernungen des Spulensystems. Die Versuche wurden bei einer Linsenentfernung $\Delta = 2{,}4$ cm gemacht, weil solche Systeme allein praktische Bedeutung haben. Denn nur bei gegenseitigem kleinen Abstand ist es möglich, mit dem System

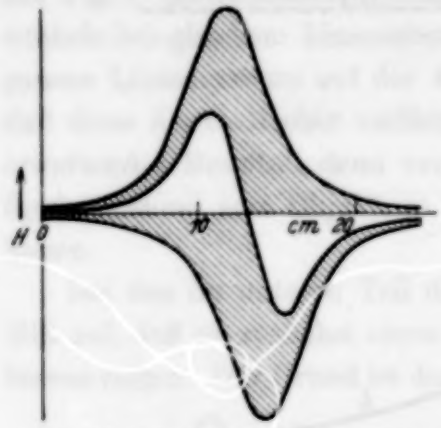


Fig. 7. Beispiel einer Überlagerung der entgegengesetzten Felder bei den Spulen ($\Delta = 2{,}4$ cm).

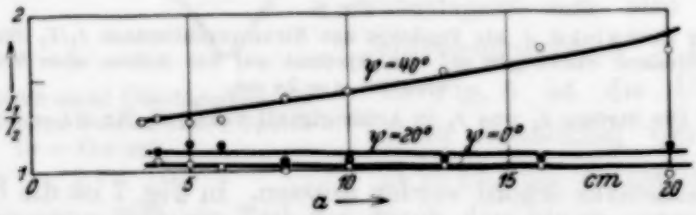


Fig. 8. Die Abhängigkeit der Stromverhältnisse von der Entfernung zwischen Objekt und Linsensystem bei konstanten Drehwinkeln.

dicht an das Objekt heranzukommen und kleine Systembrennweiten zu erhalten. Ferner ergibt sich aus den Kurven in Fig. 4 und 6, daß die Schnittpunkte um so näher bei $\psi = 0$ und $I_1/I_2 = 1$ liegen, je kleiner Δ ist. Das Ergebnis der Messungen für die konstanten Drehwinkel $\psi = 0$, 20 und 40^0 zeigt Fig. 8 in einem hinsichtlich I_1/I_2 fünffach so groß gewählten Maßstab. Das Ergebnis unserer Messungen ist, daß das Verhältnis I_1/I_2 bei $\psi = 0^0$ fast konstant ist. Die Abweichungen liegen in der Größenordnung der Meßfehler. Weitere Versuche ergaben, daß bei größerem Abstand Δ

beider Spulen das Verhältnis I_1/I_2 für den Drehwinkel 0^0 nicht mehr konstant ist, wenn man a/L ändert. Das letzte Ergebnis ist kein Nachteil, denn ein enger Linsenabstand ist aus den oben erwähnten Gründen erwünscht.

6. Angaben über eine Elektronen-Doppellinse[1]) *ohne Bilddrehung.* Die Untersuchungen zeigen, wie eine Busch-Linse zu bauen ist, die, wie die Glaslinse in der Optik oder die analoge elektrische Linse, ein umgekehrtes Bild gibt. Statt zweier getrennter Busch-Linsen wird man für die beiden Spulen ein gemeinsames Gehäuse verwenden, wie es beispielsweise in Fig. 9 dargestellt ist. Die beiden Wicklungen sind durch eine Eisenwand getrennt. Durch zwei Schlitze dringen die Kraftlinien hinaus. Dabei wird man die Entfernung der Schlitze klein wählen, um eine zu große räumliche Ausdehnung der Doppellinse zu vermeiden. Dies ist auch, solange der Schlitzabstand oberhalb einer gewissen Grenze bleibt, deswegen vorteilhaft, weil, wie wir gesehen haben, in diesem Falle I_1/I_2 weitgehend konstant ist und ferner eine starke Annäherung der Doppellinse an das Objekt möglich wird. Eine gewisse Mindestentfernung darf allerdings nicht unterschritten werden, weil sonst wegen der Feldauslöschung durch die Überlagerung, die mit der Annäherung der Schlitze schnell steigt, zu starke Ströme zur Abbildung nötig sind. Die Windungszahlen der in Fig. 9 gezeigten Linse wären für beide Teile gleich groß zu wählen. Beide Teilwicklungen sind entgegengesetzt geschaltet. Durch eine kleine Sonderwicklung oder einen zu einer Wicklung parallel geschalteten Widerstand kann ein eventuell notwendiger Ausgleich des Stromverhältnisses der Linsenteile erzielt werden.

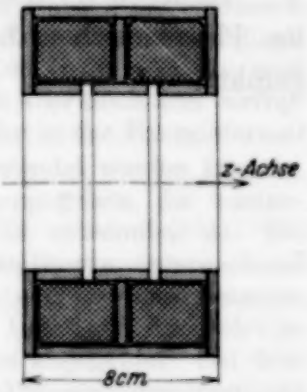


Fig. 9. Doppellinse ohne Bilddrehung.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Bilddrehung bei elektronenoptischer Abbildung mit einem System von zwei magnetischen Linsen untersucht, die einen gegenüber dem Strahlenweg kleinen Abstand haben und entgegengesetzt vom Strom durchflossen werden.

[1]) Über eine Doppellinse gleichsinnigen Stromflusses, also nicht ohne Bilddrehung, vgl. E. Ruska, ZS. f. Phys. **87**, 580, 1934.

2. Durch verschieden starke Strombelastung der beiden Spulen lassen sich bei gleicher Gesamtbrennweite des Systems verschiedene Drehwinkel einstellen.

3. Das Verhältnis der zur Abbildung erforderlichen Ströme ist bei konstantem kleinem Drehwinkel in dem für die Abbildung wichtigen Bereich weitgehend unabhängig von der Stellung des Linsensystems zwischen Objekt und Schirm.

4. Es wird eine Spulenanordnung angegeben, für die das Bild in dem interessierenden Bereich unabhängig von der Linsenstellung stets „umgekehrt" ist.

Vorliegende Untersuchung wurde als Fortbildungsarbeit Frühjahr 1935 im Physikalischen Laboratorium des AEG-Forschungs-Instituts durchgeführt.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 56.)

Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten.

1. Teil. Allgemeine Theorie.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1935.)

Es wird für das Potential eines zweiatomigen Moleküls ein allgemeiner Ausdruck angesetzt und daraus die wichtigsten spektroskopischen Konstanten theoretisch abgeleitet. Das Potential kann sofort den drei bekannten Größen D, $h\nu_e$ und B_e bzw. r_e angepaßt werden. Der Potentialansatz enthält aber noch drei verfügbare Konstanten, die zur Anpassung an zwei höhere Glieder in der Energieformel und an die bekannte Größe α, $B = B_e - \alpha(n + \frac{1}{2})$, verwendet werden können. Die Energieformel wird in einer zweigliedrigen Form angegeben, die voraussichtlich auf sämtliche homöopolare zweiatomige Moleküle anwendbar ist. Bei einer und derselben Energieformel kann man der Potentialkurve, entsprechend der erwähnten Größe α, eine beliebige Asymmetrie geben. — Zum besseren Überblick werden die elementaren wellenmechanischen Lösungen der Schwingungsgleichung bei einigen einfacheren Potentialansätzen angegeben. Bei dem allgemeineren Potentialausdruck dagegen wird die Phasenintegralmethode herangezogen.

1. Einleitende Bemerkungen. Die spektroskopischen Konstanten eines Moleküls in einem gegebenen Elektronenzustand lassen sich aus dem Potentialgesetz der beiden Atome bei der betreffenden Elektronenkonfiguration eindeutig berechnen. Es ist dann ohne weiteres klar, daß man umgekehrt aus hinreichend vielen spektroskopischen Daten das Potential als Funktion des Atomabstandes eindeutig bestimmen kann.

Das Problem läßt sich in zweierlei Weise angreifen: Man kann rein numerisch oder graphisch rechnen und Schritt für Schritt das Potential aufbauen, oder aber man kann geeignete analytische Ausdrücke für das Potential wählen, bei denen die Differentialgleichung des Problems angenähert lösbar ist, und nachher die abgeleiteten Größen als Funktionen der Kurvenparameter den beobachteten spektroskopischen Größen anpassen. Bei diesem Verfahren erhält man sofort das Potential im ganzen Integrationsgebiet.

Der Vorzug der ersten Methode, die z. B. in der schönen Arbeit von Rydberg[1]) herangezogen wird, liegt darin, daß man ohne lästige Umwege

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932; **80**, 514, 1933.

auf das Problem direkt eingeht und die vorliegenden konkreten physikalischen Verhältnisse besser vor den Augen behalten kann. Ein Nachteil der Methode ist aber, daß das Potential nur mit Hilfe einer begrenzten Anzahl von Kurvenkoordinaten angegeben werden kann. Die weitere Anwendung der gefundenen Ergebnisse wird daher wenig bequem, und eine sinngemäße Extrapolation der Potentialkurve, etwa für den Zweck der Bestimmung einer Dissoziationsarbeit, wird ziemlich unsicher. Man bekommt auch zur systematischen Ordnung der spektroskopischen Daten keine geeignete allgemeine Formeln, was ja, um den Überblick über die sich immer weiter häufenden Mengen von Tatsachen behalten zu können, dringend notwendig ist.

Die Versuche, das Problem mit Hilfe rein analytischer Rechnungen zu lösen, kommen natürlich dem Ideal der Beschreibung bedeutend näher. Sie haben aber den Nachteil, daß Potentialansätze, die für eine einfache mathematische Behandlung geeignet sind, nicht ausreichen, um die Eigentümlichkeiten der molekularen Kräfte bei beliebiger Entfernung der Atome mit hinreichender Genauigkeit wiederzugeben. Trotzdem ist jeder Fortschritt in dieser Richtung außerordentlich wichtig und nützlich, auch wenn die gefundenen Lösungen nur mäßig gute Annäherungen bedeuten. Unter solchen Arbeiten ist in erster Linie die bekannte Veröffentlichung von Morse[1]) zu nennen, deren Ergebnisse sofort eine ausgedehnte theoretische und praktische Anwendung gefunden haben, trotzdem sie bei den meisten Molekülen nur näherungsweise zutreffen, also gewissermaßen nur einen richtigen Kern enthalten. Der Fortschritt in der Morseschen Arbeit beruht bekanntlich auf der Auffindung eines geeigneten Potentialausdruckes mit exponentieller Abnahme des Potentials bei großen Kernabständen, bei welchem die wellenmechanische Gleichung des Problems sich noch elementar lösen läßt. Diese Gleichung konnte in eine Form übergeführt werden, die mit den Differentialgleichungen der bekannten Laguerre-Funktionen nahe verwandt war, d. h. vom konfluent hypergeometrischen oder Besselschen Typus. Es schien zunächst, daß dieser Potentialansatz für homöopolare Moleküle der einzige wäre, der eine elementare Integration der Wellengleichung gestatten würde. Später haben aber Rosen und Morse[2]), Manning und Rosen[3]) sowie auch Pöschl und Teller[4]) Potentialausdrücke angegeben, bei denen die Wellengleichung in Gleichungen vom hypergeometrischen Typus übergeführt und elementar gelöst werden kann.

[1]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929. — [2]) N. Rosen u. P. M. Morse, ebenda **42**, 210, 1932. — [3]) N. F. Manning u. N. Rosen, ebenda **44**, 953, 1933. — [4]) G. Pöschl u. E. Teller, ZS. f. Phys. **83**, 143, 1933.

Eine Abschätzung des Einflusses der Asymmetrie der Potentialkurven auf die spektroskopische Größe B ist schon von Morse in der oben zitierten Arbeit versucht, von Pöschl und Teller weiter verbessert und schließlich von Davidson[1]) bis zur ersten Näherung in der Schwingungsquantenzahl n in der endgültig richtigen Form angegeben. Eine Erweiterung bis zur zweiten Näherung in n soll in dieser Arbeit folgen.

Die oben erwähnten Arbeiten sind von Lotmar[2]) eingehend diskutiert und die Ergebnisse auf konkrete Beispiele angewendet worden. Es lassen sich aber sowohl die Potentialansätze als die theoretischen Ergebnisse der obigen drei Arbeiten wesentlich einfacher darstellen, weswegen ich mir erlaube, diese elementar lösbaren Fälle in ein wenig anderer Weise und vom allgemeineren Gesichtspunkt aus neu zu behandeln. Die Darstellung dürfte dabei als eine nützliche Einleitung zu dem später zu behandelnden komplizierteren Potentialsatz dienen und das Verständnis des herangezogenen Verfahrens erleichtern.

2. Die Wellengleichung des Oszillatorproblems und ihre Lösung bei Potentialansätzen, die zu Gleichungen vom hypergeometrischen Typus führen. Wir gehen von der vereinfachten Gleichung

$$\left\{\frac{h^2}{8\pi^2 M}\Delta + E - V\right\}\Psi = 0 \tag{1}$$

des Zweikörperproblems aus, wobei M die reduzierte Masse bedeutet, Δ sich auf die relativen Koordinaten, etwa r, ϑ, φ, bezieht und die potentielle Energie V nur vom Kernabstand r abhängt. Wir führen nun den Gleichgewichtsabstand r_e und die drei spektroskopischen Konstanten B_e, D und $h\nu_e$ ein mit Hilfe der Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} B_e &= \frac{h^2}{8\pi^2 M r_e^2}, \\ V(r_e) = -D,\quad V'(r_e) = 0,\quad V''(r_e) &= M(2\pi\nu_e)^2 = \frac{h^2\nu_e^2}{2B_e r_e^2}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Setzen wir nun

$$F(\varrho) = \frac{V(r)}{D},\quad \varrho = \frac{h\nu_e}{2\sqrt{B_e D}}\,\frac{r-r_e}{r_e}\quad \text{bzw.}\quad \frac{r}{r_e} = 1 + \frac{2\sqrt{B_e D}}{h\nu_e}, \tag{3}$$

so ist sofort ersichtlich, daß

$$F_0 = -1,\quad F_0' = 0,\quad F_2'' = 2\quad \text{oder}\quad F = -1 + \varrho^2 + \cdots. \tag{4}$$

Mit dem Ansatz

$$\Psi = r^{-1} P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}\,\psi \tag{5}$$

[1]) P. M. Davidson, ZS. f. Phys. **87**, 364, 1934. — [2]) W. Lotmar, ebenda **93**, 528, 1935.

erhalten wir aus der Gleichung (1)

$$\left\{\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 \frac{d^2}{d\varrho^2} - l(l+1)\frac{B_e}{D}\left(\frac{r_e}{r}\right)^2 + \frac{E}{D} - F\right\}\psi = 0. \tag{6}$$

Das zweite Glied liefert die Rotationsenergie des Moleküls, die wir sofort als Zusatzenergie abspalten, denn bei den hier in Betracht kommenden Potentialansätzen kann dies zweite Glied bei der elementaren Integration der Gleichung nicht direkt berücksichtigt werden. Nach Mittelwertbildung über einen bestimmten Schwingungszustand des Moleküls erhält man die Rotationsenergie

$$E_r + Bl(l+1), \quad B = B_e\overline{\left(\frac{r_e}{r}\right)^2} = B_e\overline{\left(1 + \frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\varrho\right)^{-2}}. \tag{7}$$

Es bleibt also die übliche eindimensionale Schwingungsgleichung

$$\left\{\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{E}{D} - F\right\}\psi = 0 \tag{8}$$

bei verschiedenen Ansätzen von F zu lösen. Die Integrationsgrenzen sollten ja hier eigentlich $\varrho = -h\nu_e/2\sqrt{B_eD}$ und $\varrho = \infty$ sein, den r-Werten 0 und ∞ entsprechend. Beim Weglassen des zweiten Gliedes in (6) müssen wir aber gewissermaßen die untere Integrationsgrenze von eventuellen Singularitäten in F abhängen lassen, und sie muß unter Umständen bis $-\infty$ erstreckt werden. Das ist auch bei der Morseschen Lösung der Fall. Die Morseschen Eigenfunktionen sind zwar bei $r = 0$ klein, aber doch endlich, und nehmen nicht mit r^{l+1} gegen Null ab wie die exakten Eigenfunktionen der Gleichung (6). Aus der physikalischen Betrachtung des Problems wissen wir aber, daß die Vorgänge sich hauptsächlich in der Umgebung des Potentialminimums abspielen müssen und daß eine genaue Untersuchung des Verhaltens der Eigenfunktionen bei $r = 0$, d. h. bei zusammenfallenden Kernen, sehr wenig Interesse hat.

Wir wollen nun so verfahren, daß wir eine neue Variable η einführen, mit den Integrationsgrenzen $\eta = 0$ und $\eta = 1$, in der Weise, daß aus der Gleichung (8) eine hypergeometrische Differentialgleichung entsteht. $\eta = 1$ soll dabei immer dem Wert $\varrho = \infty$ entsprechen. F soll im Gebiet $0 \leqq \eta \leqq 1$ ein Minimum $F = -1$ haben und bei $\eta = 1$ in $F = 0$ übergehen. Um auf eine hypergeometrische Gleichung zu kommen, muß man

$$\frac{d}{d\varrho} = a\eta^\alpha(1-\eta)^\beta\frac{d}{d\eta}, \quad a\,d\varrho = \eta^{-\alpha}(1-\eta)^{-\beta}d\eta, \tag{9}$$

setzen, wobei, wegen der Konstanz von E/D, α und β an ganz oder halbzahlige Werte gebunden sind und außerdem ist

$$0 \leqq \alpha \leqq 1, \quad 0 \leqq \beta \leqq 1, \quad 1 \leqq \alpha + \beta \leqq 2.$$

Hier können wir sofort den Fall $\alpha = \frac{1}{2}$, $\beta = \frac{1}{2}$ ausscheiden, denn η wird in diesem Falle eine periodische Funktion von ϱ. Bei $\beta = 0$, $\alpha = 1$ und $\beta = \frac{1}{2}$, $\alpha = 1$ kann man nicht die beiden Bedingungen $F_{\min} = -1$ und $F = 0$ bei $\eta = 1$ befriedigen, und es bleiben schließlich die drei Fälle mit $\beta = 1$, $\alpha = 0, \frac{1}{2}, 1$ zu betrachten:

$$\text{I.}\quad \frac{d}{d\varrho} = a\eta(1-\eta)\frac{d}{d\eta}, \quad a\varrho = \log\frac{k\eta}{1-\eta}, \quad \eta = \frac{e^{a\varrho}}{e^{a\varrho}+k}, \qquad F = A(1-\eta) + B(1-\eta)^2. \tag{10a}$$

$$\text{II.}\quad \frac{d}{d\eta} = a(1-\eta)\frac{d}{d\eta}, \quad a\varrho = \log\frac{k}{1-\eta}, \quad \eta = \frac{e^{a\varrho}-k}{e^{a\varrho}}, \qquad F = A\frac{1-\eta}{\eta} + B\left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)^2. \tag{10b}$$

$$\text{III.}\quad \frac{d}{d\varrho} = a\eta^{1/2}(1-\eta)\frac{d}{d\eta}, \quad a\varrho = \log k\frac{1+\eta^{1/2}}{1-\eta^{1/2}}, \quad \eta = \left(\frac{e^{a\varrho}-k}{e^{a\varrho}+k}\right)^2, \qquad F = A(1-\eta) + B\frac{1-\eta}{\eta}. \tag{10c}$$

Durch die Bedingungen $F_0 = -1$, $F_0' = 0$ bestimmen sich sofort A und B, und durch $F_0'' = 2$ weiter die Größe a, nämlich I: $a = 1 + k$, II: $a = 1 - k$, III: $a = 1$. Es bleibt also in sämtlichen Fällen nur die eine verfügbare Größe k übrig. Die Potentialansätze werden nun nach Bestimmung von A und B lauten:

$$\text{I.}\quad F = -2\frac{1+k}{e^{(1+k)\varrho}+k} + \left(\frac{1+k}{e^{(1+k)\varrho}+k}\right)^2 \quad \text{(Rosen-Morse)}, \tag{11a}$$

$$\text{II.}\quad F = -2\frac{1-k}{e^{(1-k)\varrho}-k} + \left(\frac{1-k}{e^{(1-k)\varrho}-k}\right)^2 \quad \text{(Manning-Rosen)}, \tag{11b}$$

$$\text{III.}\quad F = -\frac{(1+k)^4}{16k^2}\cdot\frac{4ke^{\varrho}}{(e^{\varrho}+k)^2} + \frac{(1-k)^4}{16k^2}\cdot\frac{4ke^{\varrho}}{(e^{\varrho}-k)^2} \quad \text{(Pöschl-Teller)}, \tag{11c}$$

und die entsprechenden Differentialgleichungen:

$$\text{I.}\quad \left\{\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\frac{d}{d\eta}\eta(1-\eta)\frac{d}{d\eta} + \frac{E/D}{(1+k)^2}\frac{1}{1-\eta} + \frac{E/D+1-1/k^2}{(1+k)^2}\frac{1}{\eta} + \frac{1}{k^2}\right\}\psi = 0, \tag{12a}$$

$$\text{II.}\quad \left\{\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\eta\frac{d}{d\eta}(1-\eta)\frac{d}{d\eta} + \frac{E/D}{(1-k)^2}\frac{1}{1-\eta} - \frac{1}{k^2}\frac{1}{\eta} - \frac{E/D+1-1/k^2}{(1-k)^2}\right\}\psi = 0, \tag{12b}$$

$$\text{III.}\quad \left\{\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 \eta^{1/2}\frac{d}{d\eta}\eta^{1/2}(1-\eta)\frac{d}{d\eta}+\frac{E/D}{1-\eta}-\frac{(1-k)^4}{16k^2}\frac{1}{\eta}+\frac{(1+k)^4}{16k^2}\right\}\psi=0. \tag{12c}$$

Mit dem gemeinsamen Ansatz

$$\psi_n=(1-\eta)^q\sum_{n=0}^{n}\eta^{p+s} \tag{12}$$

erhält man nach einigen elementaren Rechnungen

$$\text{I.}\quad \frac{1}{k}\sqrt{1+\frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\frac{1}{1+k}\sqrt{-\frac{E}{D}}-\frac{1}{1+k}\sqrt{\frac{1}{k^2}-\left(1+\frac{E}{D}\right)}=\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right), \tag{13a}$$

$$\text{II.}\quad -\frac{1}{k}\sqrt{1+\frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\frac{1}{1-k}\sqrt{-\frac{E}{D}}+\frac{1}{1-k}\sqrt{\frac{1}{k^2}-\left(1+\frac{E}{D}\right)}=\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right), \tag{13b}$$

$$\text{III.}\quad \sqrt{\frac{(1+k)^4}{16k^2}+\frac{1}{16}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\sqrt{\frac{(1-k)^4}{16k^2}+\frac{1}{16}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\sqrt{-\frac{E}{D}}=\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{13c}$$

Explizit kann man dann $\sqrt{-\frac{E}{D}}$ folgendermaßen ausdrücken:

$$\text{I.}\quad \sqrt{-\frac{E}{D}}=\sqrt{1+\frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{\frac{1}{2}(k-k^2)\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 n(n+1)}{\sqrt{1+\frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-k\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)}, \tag{14a}$$

$$\text{II.}\quad \sqrt{-\frac{E}{D}}=\sqrt{1+\frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{\frac{1}{2}(k+k^2)\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 n(n+1)}{\sqrt{1+\frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}+k\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)}, \tag{14b}$$

$$\text{III.}\quad \sqrt{-\frac{E}{D}}=\sqrt{\frac{(1+k)^4}{16k^2}+\frac{1}{16}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\sqrt{\frac{(1-k)^4}{16k^2}+\frac{1}{16}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}-\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{14c}$$

Bei $k = 0$ gehen sowohl diese Energieformeln als die entsprechenden Potentialansätze (11) in die Morseschen Formeln über. Die Fälle II und III bzw. von Manning-Rosen und Pöschl-Teller sind ziemlich uninteressant. Sie liefern beide Kurven, die unsymmetrischer sind als diejenige von Morse, welches bei den meisten Molekülen nicht zutrifft. Im Falle II von Manning-Rosen fallen die höheren Energieniveaus schneller ab als nach der Morseschen Formel, welches auch ein falsches Ergebnis ist. Die Pöschl-Tellersche Energieformel dagegen ist mit der Morseschen praktisch identisch.

Diese Beibehaltung derselben Energieformel bei Änderung der Symmetrie der Kurve hat jedoch ein gewisses Interesse. *Wir werden später sehen, daß man Kurven angeben kann, die eine und dieselbe Energieformel liefern und sowohl symmetrischer als asymmetrischer als die Morsesche Kurve gemacht werden können.* Wir wollen auch hinzufügen, daß der Potentialansatz von Pöschl und Teller sich in ähnlicher Weise schreiben läßt wie die beiden Ansätze (11a, b), nämlich in der Form

$$F = -2\frac{(1+k^2)\,e^{\varrho} - 2k^2}{(e^{\varrho}-k)(e^{\varrho}+k)} + \left(\frac{(1+k^2)\,e^{\varrho} - 2k^2}{(e^{\varrho}-k)(e^{\varrho}+k)}\right)^2. \tag{15}$$

Diese doppelt gebrochene Form wird für den später einzuführenden allgemeineren Potentialansatz von Interesse sein.

Von praktischer Bedeutung für die Darstellung von Molekülpotentialen ist nur der Fall I von Rosen-Morse, denn er bedingt eine richtige Hebung der oberen Energieniveaus und eine ebenfalls zutreffende symmetrischere Potentialkurve, verglichen mit dem Morseschen Fall. Die Änderung in der Energieformel ist aber sehr begrenzt, weswegen der Potentialansatz nur eine mäßige Verbesserung des Morseschen bedeutet.

Die Rosen-Morsesche Energieformel ist aber insofern sehr interessant, als sie in einer Gestalt auftritt, die man wahrscheinlich jedem Molekülspektrum anpassen könnte, wenn man nur Zähler und Nenner im letzten Gliede der Formel (14a) unabhängig voneinander ändern dürfte.

3. Die Energieformeln bei den obigen Potentialansätzen nach der Phasenintegralmethode. Es ist nach den obigen Auseinandersetzungen klar, daß wir diejenigen Potentialansätze schon gefunden haben, für welche die Wellengleichung elementar integrierbar ist. Bei komplizierteren Ansätzen muß man Störungsrechnungen ausführen oder aber andere Methoden in Anwendung bringen. Es bietet sich dazu die Phasenintegralmethode der älteren Quantentheorie als sehr vorteilhaft an. Der Zusammenhang zwischen dieser Behandlungsweise und der wellenmechanischen ist durch die bekannten Arbeiten von Wenzel und Brillouin völlig klargestellt worden, und man

kann die Phasenintegralmethode ebenso exakt anwenden wie die wellenmechanische. Es hat aber gewisse Vorteile, die übliche, nicht in allen Fällen absolut exakte Standardform zu benutzen, die man erhält, wenn man das klassische Phasenintegral $\oint p\,\mathrm{d}q$ einfach gleich $h\,(n+\frac{1}{2})$ setzt. Es fallen nämlich dabei gerade solche Größen fort, die erstens so klein sind, daß ihre Berücksichtigung eine unnützliche Mehrarbeit bedeutet, zweitens aber die wellenmechanischen Formeln in unbequemer Weise komplizieren.

Man setzt bekanntlich beim Übergang von der wellenmechanischen zur Phasenintegralmethode

$$\psi'/\psi = y \tag{16}$$

und erhält aus der Wellengleichung eine Riccatische Differentialgleichung in y, in unserem Falle aus Gleichung (8).

$$\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 (y' + y^2) + \frac{E}{D} - F = 0, \tag{17}$$

wobei, wenn ψ n Nullstellen hat, y n entsprechende einfache Pole bekommt:

$$\frac{1}{2\pi i}\oint y\,\mathrm{d}\varrho = n. \tag{18}$$

Man bestimmt y durch sukzessive Annäherung

$$\left.\begin{aligned} y = y_0 + y_1 + \cdots,\ \left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 y_0^2 = -\frac{E}{D} + F,\ y_0' + 2y_1 y_0 = 0,\ \text{usw.},\\ \frac{h\nu_e}{2D}\,y_0 = \sqrt{-\frac{E}{D} + F},\quad y_1 = -\frac{1}{2}\,\frac{d}{\mathrm{d}\varrho}\log y_0,\ \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

und findet dann, wenn die höheren Glieder in y, d. h. $y_2, y_3, \ldots$ vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i}\oint \sqrt{-\frac{E}{D} + F}\,\mathrm{d}\varrho &= \frac{h\nu_e}{2D}\,\frac{1}{2\pi i}\oint y_0\,\mathrm{d}\varrho = \frac{h\nu_e}{2D}\,\frac{1}{2\pi i}\oint (y - y_1)\,\mathrm{d}\varrho \\ &= \frac{h\nu_e}{2D}\left[n + \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{1}{2}\,d\log y_0\right] = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right), \end{aligned} \tag{20}$$

denn $\log y_0$ ändert sich ja um den Betrag $2\pi i$ beim einmaligen Umkreisen der beiden, durch einen Schnitt in der komplexen Ebenen verbundenen Verzweigungspunkte der Quadratwurzel $\sqrt{-\frac{E}{D} + F}$.

Wenn man in dem Fall I von Rosen-Morse (11a) die neue Variable $x = e^{(1+k)\varrho}$ einführt, wird der Integrand des Phasenintegrals

$$\frac{1}{2\pi i}\oint \sqrt{-\frac{E}{D} + F}\,\mathrm{d}\varrho = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{20a}$$

außer den Verzweigungspunkten der Quadratwurzel nur drei Singularitäten haben, nämlich die drei einfachen Pole $x = 0$, $x = -k$ und $x = \infty$. Man findet daher sehr leicht bei Deformation des komplexen Integrationsweges

$$\frac{1}{k} - \frac{1}{1+k}\sqrt{-\frac{E}{D}} - \frac{1}{1+k}\sqrt{\frac{1}{k^2} - \left(1 + \frac{E}{D}\right)} = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (21)$$

oder

$$1 - \sqrt{-\frac{E}{D}} = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\frac{1}{2}(k - k^2)\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n + \frac{1}{2}\right)^2}{1 - k\frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right)}. \quad (22)$$

Diese Formeln sind mit den wellenmechanischen Lösungen (13a) und (14a) zu vergleichen, und man sieht, daß der Unterschied nur in dem Ersetzen der Quadratwurzel $\sqrt{1 + \frac{k^2}{4}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2}$ durch 1 besteht. Im letzten Glied von (22) kommt außerdem $(n + \frac{1}{2})^2$ statt $n(n+1)$ vor. Der Unterschied ist praktisch ganz unwesentlich, denn $h\nu_e/2D$ ist eine kleine Größe und k ist auf $k < 1$ beschränkt. Die letzte Beschränkung geht aus der Bedingung hervor, daß die Kurve F auf der linken Seite des Minimums wieder einen positiven Wert erreichen muß, sowie auch direkt aus dem Ausdruck (21).

Wir haben also nach der Phasenintegralmethode tatsächlich einfachere, und trotzdem ebenso brauchbare, Formeln gefunden wie die wellenmechanischen.

Die oben gewählte Form der Energiegleichung (22), wobei $1 - \sqrt{-\frac{E}{D}}$ als Funktion von $\frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right)$ ausgedrückt wird, ist die einfachst mögliche. Das sieht man z. B. im Morseschen Falle sehr deutlich, indem wir mit der eingliedrigen Formel

$$1 - \sqrt{-\frac{E}{D}} = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

statt mit der zweigliedrigen

$$1 + \frac{E}{D} = \frac{h\nu_e}{D}\left(n + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

auskommen. Dies wollen wir bei den späteren komplizierteren Rechnungen im Auge behalten.

4. Der neue Potentialansatz mit sechs verfügbaren Konstanten. Berechnung der Energie und des Trägheitsmomentes. Der Ansatz von Morse enthält drei verfügbare Größen, die den drei Größen D, $h\nu_e$ und r_e bzw. B_e

angepaßt werden können. Der Ansatz von Rosen-Morse enthält außerdem die vierte Größe k, die zu einer mäßigen Verbesserung der Energieformel oder zur Anpassung an α, die Änderung von B mit der Quantenzahl n, ausgenutzt werden kann.

Wir wollen hier einen Ausdruck mit noch zwei weiteren verfügbaren Größen einführen, so daß nach einer Justierung von α noch zwei Variationsmöglichkeiten in der Energieformel übrigbleiben. Wir wollen versuchen, die Energieformel in einer der Gleichung (22) ähnlichen zweigliedrigen Form

$$1-\sqrt{-\frac{E}{D}}=\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{A\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{1-\varkappa\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)} \tag{23}$$

zu bekommen. Eine derartige Form der Energiegleichung, mit den beiden Größen B und $\varkappa$ frei wählbar, dürfte nämlich ganz sicher die spektroskopischen Daten der meisten Moleküle befriedigen.

Ein solcher Potentialausdruck, der den reellen physikalischen Verhältnissen möglichst gut entspricht und gleichzeitig gewisse Vorteile hinsichtlich der Berechnung des Phasenintegrals (20a) bietet, ist nicht leicht aufzufinden. Bezüglich des letzten Punktes ist es günstig, daß der Ausdruck die eben behandelten einfacheren Ansätze als Spezialfälle enthält. Was den ersten Punkt betrifft, so wird man wünschen, die beiden Teile der Potentialkurve links und rechts vom Minimum einigermaßen unabhängig voneinander variieren zu können, denn die exponentielle Abnahme des äußeren Teils der Kurve hängt ja hauptsächlich von der Ladungswolke der äußeren Elektronen ab, während der innere Teil von der Anzahl und Konfiguration der inneren Elektronen der Atome abhängt. Man wird besonders wünschen, bei gegebener exponentieller Abnahme außerhalb des Minimums, die Kurve bei $r\to 0$ stärker, eventuell gegen unendlich anwachsen zu lassen, welches bei den Ansätzen von Morse und Rosen-Morse nicht möglich ist.

Als einen brauchbaren Ansatz habe ich nach einer Reihe von anderen Versuchen den folgenden gefunden:

$$\left.\begin{aligned} F&=-2(1-\xi)+(1-\xi)^2=-1+\xi^2,\\ 1-\xi&=\frac{(1+a)(1+c)}{1+b}\cdot\frac{x+b}{(x+a)(x+c)},\\ x&=e^{(1+k)\varrho},\quad \frac{1}{1+k}=\frac{1}{1+a}+\frac{1}{1+c}-\frac{1}{1+b}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Bei $b = a$, $c = -k, 0, k$ oder $b = c$, $a = -k, 0, k$ geht er in die Ansätze von Manning-Rosen, Morse und Rosen-Morse, bei $a = -k$, $c = k$, $b = -2k^2/(1+k^2)$ dagegen, in den Ansatz von Pöschl-Teller über. Die Gleichung (20a) wird nun lauten

$$\frac{1}{2\pi i}\oint\sqrt{-\left(1+\frac{E}{D}\right)+\xi^2}\,\mathrm{d}\varrho = \frac{1}{2\pi i}\oint\sqrt{-\left(1+\frac{E}{D}\right)+\xi^2}\,\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\xi}\,\mathrm{d}\xi = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{25}$$

Bei einer Entwicklung von $\mathrm{d}\varrho/\mathrm{d}\xi$ nach Potenzen von ξ,

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}\xi} &= 1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + \cdots,\\ \varrho &= \xi + \frac{a_1}{2}\xi^2 + \frac{a_2}{3}\xi^3 + \frac{a_3}{4}\xi^4 + \frac{a_4}{5}\xi^5 + \cdots,\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

ist die Integration (25) leicht ausführbar. Man findet, bei Berücksichtigung von $\left(1+\frac{E}{D}\right) = 2\left(1-\sqrt{-\frac{E}{D}}\right) - \left(1-\sqrt{-\frac{E}{D}}\right)^2$,

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{D}\right) + \frac{1}{8}a_2\left(1+\frac{E}{D}\right)^2 + \frac{1}{16}a_4\left(1+\frac{E}{D}\right)^3 + \cdots\\ &\quad= \left(1-\sqrt{-\frac{E}{D}}\right) - \frac{1}{2}(1-a_2)\left(1-\sqrt{-\frac{E}{D}}\right)^2\\ &\quad\quad - \frac{1}{2}(a_2-a_4)\left(1-\sqrt{-\frac{E}{D}}\right)^3 + \cdots = \frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right),\end{aligned} \tag{27}$$

oder beim Umkehren der Reihe

$$\begin{aligned}1-\sqrt{-\frac{E}{D}} &= \frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}(1-a_2)\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\\ &\quad + \left[\frac{1}{2}(a_2-a_4) + \frac{1}{2}(1-a_2)^2\right]\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^3\left(n+\frac{1}{2}\right)^3 + \cdots\\ &= \frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right) + \frac{\frac{1}{2}(1-a_2)\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{1-\left[1-a_2+\frac{a_2-a_4}{1-a_2}\right]\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)} + \cdots,\end{aligned} \tag{28}$$

d. h. eine Entwicklung von $1-\sqrt{-\frac{E}{D}}$ bis zur dritten Potenz in $\frac{h\nu_e}{2D}\cdot\left(n+\frac{1}{2}\right)$. Die letzte gebrochene Form des Ausdruckes wählen wir, damit die Formel in den erwähnten Spezialfällen exakt wird. Das bedeutet, daß die Formel in den meisten Fällen noch genauer ist, als die einfache Entwicklung bis zur dritten Potenz vermuten läßt.

In der Energieformel kommen nur die Entwicklungskoeffizienten a_2 und a_4 vor. a_2 hängt von der dritten und vierten, a_4 noch von der fünften und sechsten Ableitung der Potentialkurve im Minimum ab, weswegen natürlich besonders a_4 nicht ganz einfach wird. Ehe wir zur Berechnung dieser Koeffizienten übergehen, wollen wir doch den formellen Ausdruck für B angeben, in welchem auch die Koeffizienten a_1 und a_3 vorkommen, die von der dritten bzw. vierten und fünften Ableitung der Potentialkurve im Minimum abhängen. Wir verfahren dabei in der schon von Rydberg (l. c.) angegebenen und von Hulthén vorgeschlagenen Weise.

Es ist nach Gleichung (7)

$$\left.\begin{aligned} \frac{B_n}{B_e} &= \left(\frac{\bar{r}_e}{\bar{r}}\right)^2 = \frac{1}{T_n}\oint\left(\frac{r_e}{r}\right)^2 \mathrm{d}t = \frac{1}{T_n}\oint\left(\frac{r_e}{r}\right)^2 \frac{\mathrm{d}r}{v}, \\ T_n &= \oint \mathrm{d}t = \oint \frac{\mathrm{d}r}{v}, \quad v = \frac{2}{M}\sqrt{E - V(r)}, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \frac{B_n}{B_e} &= \frac{1}{\vartheta_n}\cdot\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\mathrm{d}\varrho}{(1+\beta\varrho)^2\sqrt{-\left(1+\frac{E}{D}\right)+\xi^2}}, \\ \beta &= \frac{2\sqrt{B_e D}}{h\nu_e}, \quad \vartheta_n = \frac{T_n}{T_e} = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\mathrm{d}\varrho}{\sqrt{-\left(1+\frac{E}{D}\right)+\xi^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

wobei T_e die klassische Schwingungsdauer bei unendlich kleiner Amplitude bedeutet. Man findet bei Berücksichtigung von (27) bis zur zweiten Potenz in $\left(1+\frac{E}{D}\right)$

$$\begin{aligned} \frac{B_n}{B_e} &= 1 + \frac{1}{\vartheta_n}\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\sum_{\nu=1}^{\infty}(-\beta)^\nu \mathrm{d}\varrho^{\nu+1}}{\sqrt{-\left(1+\frac{E}{D}\right)+\xi^2}} \\ &= 1 + \frac{1}{\vartheta_n}\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{D}\right)[-3a_1\beta + 3\beta^2] \\ &+ \frac{1}{\vartheta_n}\frac{3}{8}\left(1+\frac{E}{D}\right)^2\left[-\left(\frac{5}{2}a_3+\frac{5}{3}a_1a_2\right)\beta + \left(5a_2+\frac{15}{4}a_1^2\right)\beta^2 - 10a_1\beta^3 + 5\beta^4\right] + \cdots \\ &= 1 - \frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)[3a_1\beta - 3\beta^2] \\ &- \left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\left[\left(\frac{15}{4}a_3 - 2a_1a_2\right)\beta - \left(3a_2+\frac{45}{8}a_1^2\right)\beta^2 + 15a_1\beta^3 - \frac{15}{2}\beta^4\right] + \cdots \end{aligned} \tag{31}$$

wegen

$$\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{D}\right)=\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{a_2}{2}\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2+\cdots,$$

$$\vartheta_n=1+\frac{a_2}{2}\left(1+\frac{E}{D}\right)+\cdots=1+a_2\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)\cdots. \quad (32)$$

Das lineare Glied in (31) ist schon von Davidson (l. c.) angegeben worden. Man erhält ja die bekannte spektroskopische Größe α folgendermaßen,

$$\frac{B_n}{B_e}=1-\frac{\alpha}{B_e}\left(n+\frac{1}{2}\right),\quad \underline{\frac{\alpha}{B_e}=\frac{h\nu_e}{2D}\left[3a_1\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}-3\left(\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\right)^2\right]}. \quad (33)$$

5. Berechnung der in den Formeln auftretenden Entwicklungskoeffizienten. Zum Zweck der Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $a_1, a_2, \ldots$, von $\mathrm{d}\varrho/\mathrm{d}\xi$ nach ξ nach dem Ansatz (24) führen wir einige neue Bezeichnungen ein, nämlich außer

$$\frac{1}{1+k}=\frac{1}{1+a}+\frac{1}{1+c}-\frac{1}{1+b}$$

auch die beiden

$$\frac{1}{1+b}-\frac{1}{1+a}=\frac{k_1}{1+k},\quad \frac{1}{1+b}-\frac{1}{1+c}=\frac{k_2}{1+k}, \quad (34)$$

wobei umgekehrt

$$a=\frac{k-k_2}{1+k_2},\quad c=\frac{k-k_1}{1+k_1},\quad b=\frac{k-(k_1+k_2)}{1+k_1+k_2}. \quad (35)$$

Die Auflösung der Gleichung (24) nach ϱ ist natürlich prinzipiell ganz einfach, in der Praxis aber erhält man leicht ganz unübersichtliche Ausdrücke, weswegen ich mir erlaube, das Auflösungsverfahren anzudeuten.

Mit den neuen Bezeichnungen (35) findet man

$$1=\frac{1}{1-\xi}\frac{\frac{x-1}{1+b}+1}{\left(\frac{x-1}{1+a}+1\right)\left(\frac{x-1}{1+c}+1\right)}=\frac{1}{1-\xi}\frac{\frac{1+k_1+k_2}{1+k}(x-1)+1}{\left(\frac{1+k_2}{1+k}(x-1)+1\right)\left(\frac{1+k_1}{1+k}(x-1)+1\right)}$$

$$=\frac{(1+k_1+k_2)\,y+1+(k_1+k_2)\,\xi}{\left((1+k_2)\,y+1+k_2\,\xi\right)\left((1+k_1)\,y+1+k_1\,\xi\right)},\quad y=\frac{(x-1)\,(1-\xi)}{1+k}-\xi.$$

Aus der quadratischen Gleichung in y

$$(1+k_1)(1+k_2)\,y^2+[1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\,\xi]\,y+k_1k_2\xi^2=0$$

folgt dann

$$y=\frac{2k_1k_2\xi^2}{1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\,\xi+\sqrt{[1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\,\xi]^2-4k_1k_2(1+k_1)(1+k_2)\,\xi^2}},$$

oder wegen $\varrho=\frac{1}{1+k}\log x$,

$$\varrho=\frac{1}{1+k}\log\frac{1}{1-\xi}\left|1+k\xi-\frac{2k_1k_2(1+k)\,\xi^2}{1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\,\xi+\sqrt{[1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\,\xi]^2-4k_1k_2(1+k_1)(1+k_2)\,\xi^2}}\right|. \tag{36}$$

Nach einigen langweiligen Rechnungen bekommt man die zwar zum Teil komplizierten, trotzdem aber für praktische Rechnungen nicht besonders unbequemen Ausdrücke für die Entwicklungskoeffizienten $a_1, a_2, \ldots$,

$$\left.\begin{aligned}
a_1&=1-k-2k_1k_2,\\
a_2&=1-k+k^2+3k_1k_2[k+k_1+k_2+2k_1k_2].\\
a_3&=1-k+k^2-k^3-4k_1k_2\Big[k\,(k+k_1+k_2+2k_1k_2)\\
&\qquad+(k_1+k_2+2k_1k_2)^2+k_1k_2\,(1+k_2)\,(1+k_2)+\frac{1+k}{2}k_1k_2\Big],\\
a_4&=1-k+k^2-k^3+k^4+5k_1k_2\big[(k+k_1+k_2+2k_1k_2)\\
&\qquad\cdot[(k_1+k_2+2k_1k_2)^2+k^2+(1+k)\,k_1k_2]\\
&\qquad+k_1k_2\,(1+k_1)\,(1+k_2)\,[k+3\,(k_1+k_2+2k_1k_2)]\big].
\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Die beiden Größen A und $\varkappa$ in der Energieformel (23) werden nun

$$\left.\begin{aligned}
A&=\tfrac{1}{2}\,[k-k^2-3\,k_1k_2\,(k+k_1+k_2+2\,k_1k_2)],\\
\varkappa&=k+k_1k_2\cdot f\,(k_3k_1,\,k_2),
\end{aligned}\right\} \tag{38}$$

woraus deutlich hervorgeht, daß die Formel bei $k_1=0$, $(b=a)$ oder $k_2=0$, $(b=c)$ in die Rosen-Morsesche Formel übergeht. Im Pöschl-Tellerschen Falle wird

$$k=0,\quad k_1=-\frac{c}{1+c},\quad k_2=\frac{c}{1-c},\quad A=0,$$

d. h. wir erhalten wie früher die Morsesche Formel.

In praxi wollen wir aber die in (28) gegebene Gestalt der Energieformel vorziehen und daraus a_2 und a_4 bei einem gegebenen Spektrum berechnen.

Mit Hilfe von (33) berechnet man weiter a_1 aus α. Mittels der gefundenen a_1, a_2 und a_4 berechnet man aus (37) die Kurvenkonstanten k, k_1 und k_2 bzw. a, b und c. a_3 nach (37) berechnet, liefert dann schließlich die letzte Größe zur Berechnung der zweiten Näherung von B nach Gleichung (31).

6. Illustration der Hauptergebnisse und Diskussion der Reichweite der Theorie. Wir wollen nun an Hand einiger typischer hypothetischer Beispiele die wichtigsten Züge der Theorie veranschaulichen. Zur bequemen Illustration setzen wir willkürlich

$$\frac{h\nu_e}{2\sqrt{B_e D}} = 4 \quad \text{und} \quad \frac{h\nu_e}{2D} = 0{,}1,$$

welches im Morseschen Fall 10 Oszillationszustände von $n = 0$ bis $n = 9$ bedingt, von denen in Fig. 1 diejenigen von $n = 0$ bis $n = 7$ eingezeichnet sind. Als Abszisse wird r/r_0, als Ordinate $1 + E/D$ gewählt.

In Fig. 1 ist eine Morsesche Kurve als Ausgangskurve gewählt, und die anderen Kurven entsprechen verschiedenen Werten des Zählers $A = \frac{1}{2}(1 - a_2)$

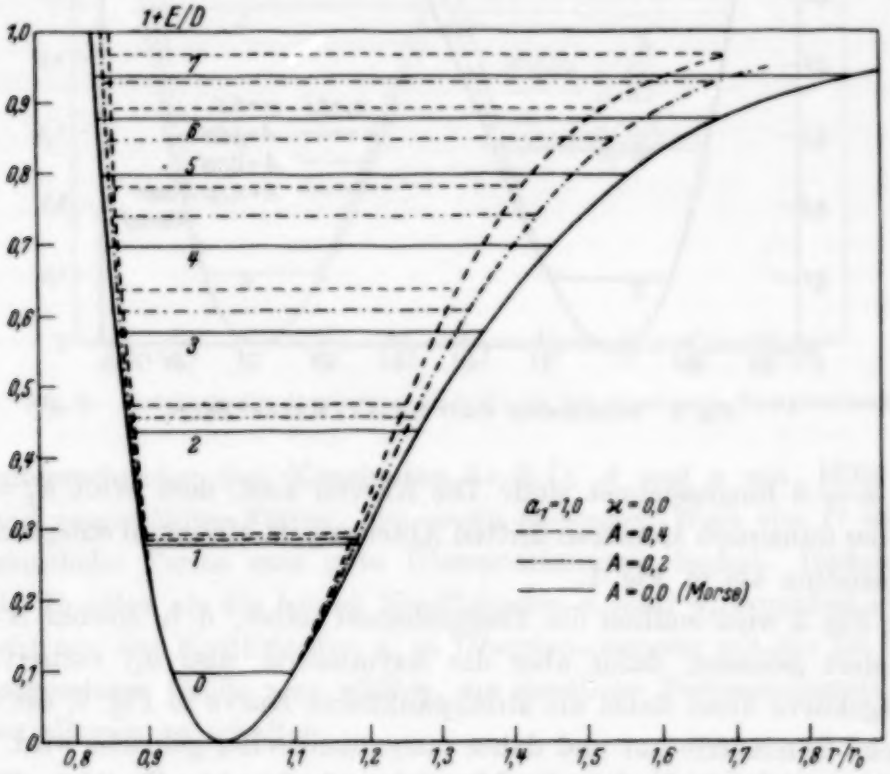


Fig. 1. Deformation einer Morseschen Kurve.

der Energieformel. Dagegen wird $\varkappa = 0$ und $a_1 = 1$ konstant gehalten. Der Effekt ist eine Verengerung der „Öffnung" der Potentialkurve nach oben

hin, bei Festhaltung der gegebenen Asymmetrie, und eine entsprechende progressive Hebung der oberen Energieniveaus. Die Anzahl der Schwingungszustände wird dabei verkleinert.

Ein ganz entsprechender Effekt wird in Fig. 2 gezeigt, nur dient dabei eine Rosen-Morse-Kurve als Ausgangskurve, und $\varkappa$ und a_1 werden auf $\varkappa = 0{,}5$, $a_1 = 0{,}5$ festgehalten. Die Anzahl der Zustände ist in diesem Falle schon von vornherein etwas kleiner als in Fig. 1, weswegen die Niveaus nur

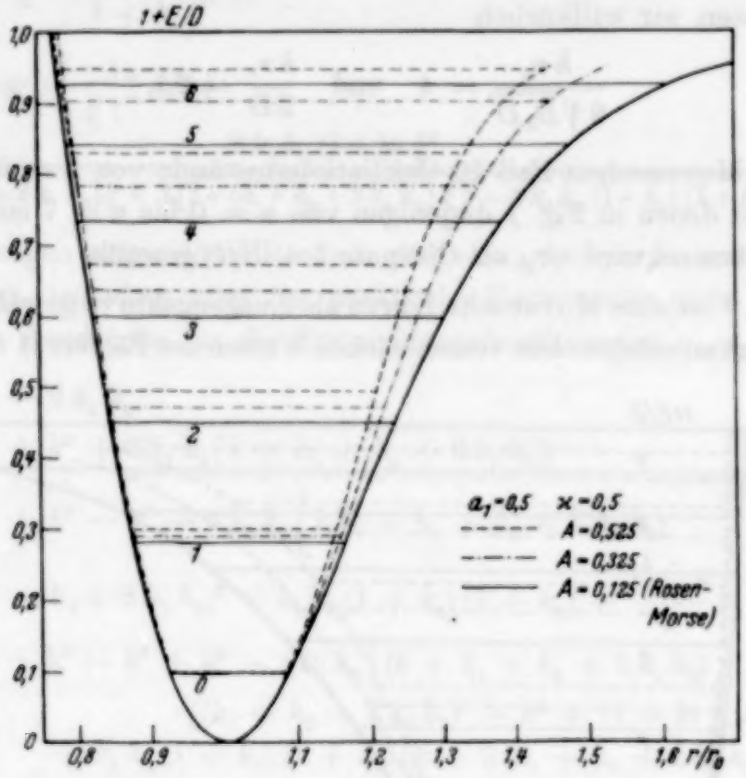


Fig. 2. Deformation einer Rosen-Morse-Kurve.

bis zu $n = 6$ hingezeichnet sind. Die Kurven sind, dem Wert $a_1 = 0{,}5$, d. h. einer numerisch kleineren dritten Abteilung im Minimum entsprechend, symmetrischer als in Fig. 1.

In Fig. 3 wird endlich die Energieformel selbst, d. h. sowohl A als $\varkappa$ ungeändert gelassen, dafür aber die Asymmetrie, also a_1, variiert. Als Ausgangskurve dient dabei die strichpunktierte Kurve in Fig. 2, die schon eine hohe Symmetrie hat und daher unsymmetrischer gemacht wird. Man sieht deutlich, wie die Breite der „Öffnung" nach oben hin sehr schön dieselbe bleibt.

Das Verfahren bei einer Anwendung der Theorie auf konkrete Beispiele wird nun folgendes, wenn die Oszillationsterme bis hinreichend weit nach

oben bekannt sind, d. h. von dem tiefsten Term aus gerechnet. Es lassen sich sofort gute Werte von $h\nu_e$ und $D - D_0$ und weiter ein einigermaßen brauchbarer Wert von D selbst finden. Mit Hilfe der mittleren und oberen Zustände schätzt man den Wert von A ab und mit Hilfe der allerobersten Zustände in der Nähe der Dissoziationsgrenze bestimmt man auch einen Näherungswert von $\varkappa$. Nach dieser vorläufigen Orientierung korrigiert man den Wert von $D - D_0$ und bestimmt mit etwas verschiedenen Werten von D

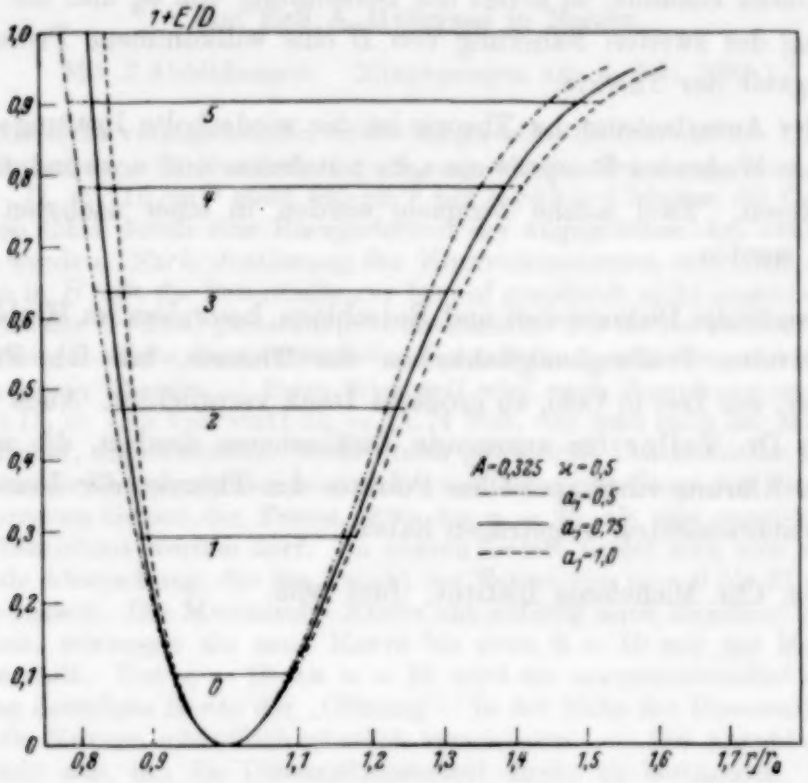


Fig. 3. Änderung der Symmetrie einer Kurve bei gegebenen Energieniveaus.

die entsprechenden drei Konstanten $h\nu_e/2\,D$, A und $\varkappa$ mit Hilfe einiger passend ausgewählter Terme. Bei einem passenden Wert von D wird man für sämtliche Terme eine gute Übereinstimmung finden. Dadurch sind sowohl D selbst als die beiden Koeffizienten a_2 und a_4 ermittelt und man braucht nur den Koeffizienten a_1 in Übereinstimmung mit der als bekannt vorausgesetzten Größe α zu wählen, um sämtliche Bestimmungsstücke der Potentialkurve zu erhalten.

Wenn die Terme nicht hinreichend weit nach oben bekannt sind, wird eine Bestimmung von D in dieser Weise unsicherer, und sie kann in Ausnahmefällen ziemlich illusorisch werden. Wenn diese Größe D dann nicht in anderer Weise bestimmt ist, so bleibt natürlich auch eine gewisse Unsicherheit in der

Energieformel bestehen. In solchen Fällen würde eine sorgfältige Messung des Trägheitsmomentes bzw. B, als Funktion von n sehr nützlich sein, denn man kann allgemein sagen, daß eine Erhöhung oder Erniedrigung der Dissoziationsgrenze eine schwächere bzw. stärkere Krümmung derjenigen Kurve bedingt, die man bekommt, wenn man B als Funktion von n hinzeichnet.

Ist die Dissoziationsarbeit schon in der ersten Weise bestimmt oder aus anderen Daten bekannt, so liefert die Berechnung von a_3 und die weitere Berechnung der zweiten Näherung von B eine willkommene Prüfung der Zuverlässigkeit der Theorie.

Bei der Ausarbeitung der Theorie ist die wiederholte Prüfung der Ergebnisse am konkreten Beispiele ein sehr nützlicher und notwendiger Leitfaden gewesen. Zwei solche Beispiele werden in einer nächsten Arbeit diskutiert werden.

Für wertvolle Diskussionen und Ratschläge, besonders im Hinblick auf die effektivsten Prüfungsmöglichkeiten der Theorie, bin ich Professor H. Sponer, zur Zeit in Oslo, zu größtem Dank verpflichtet. Auch möchte ich Herrn Dr. Teller für anregende Diskussionen danken, die zu einer nützlichen Klärung eines speziellen Punktes der Theorie, der Berechnung des Trägheitsmomentes, beigetragen haben.

Bergen, Chr. Michelsens Institut, Juni 1935.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 57.)

Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten.

2. Teil. Anwendung auf die Moleküle CdH und N_2.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1935.)

Es wird die in der vorangehenden Arbeit dargestellte Theorie auf die $^2\Sigma$-Zustände von CdH und die $1\,^1\Sigma$-Zustände von N_2 angewandt. Bei einem Wert $D = 6130$ und $D - D_0 = 710\,\mathrm{cm}^{-1}$ statt $695\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei Rydberg können die Oszillationsterme von CdH durch eine Energieformel der angegebenen Art exakt wiedergegeben werden. Nach Justierung der Kurvenkonstanten mit Hilfe der ersten Variation in B fällt die Potentialkurve bis auf graphisch nicht angebbare Unterschiede mit der Rydbergschen Kurve zusammen. Die bis zur zweiten Näherung berechneten B-Werte bzw. effektiven Kernabstände stimmen mit den beobachteten genau überein. — Beim Stickstoff wird nach Herzberg und Sponer der Wert $D_0 = 7{,}35$ Volt statt $D_0 = 11{,}74$ Volt, den man nach der Morseschen Formel findet, angenommen. Trotz dieses gewaltigen Unterschiedes lassen sich die bekannten Energieniveaus in eine Formel der angegebenen Art hineinpassen, die im unteren Gebiet der Terme, etwa bis $n = 25$, als eine quasi-Morsesche Formel bezeichnet werden darf. Im oberen Gebiet findet man eine schnell anwachsende Abweichung, die die Anzahl der Terme von $n = 0$ bis 81 auf $n = 0$ bis 34 reduziert. Die Morsesche Kurve hat zufällig auch ungefähr die richtige Symmetrie, weswegen die neue Kurve bis etwa $n = 10$ mit der Morseschen zusammenfällt. Von $n = 10$ bis $n = 21$ wird sie unsymmetrischer unter Beibehaltung derselben Breite der „Öffnung". In der Nähe der Dissoziationsgrenze werden die Kurven schließlich gänzlich verschieden. — Die Anzahl der Terme reicht nicht aus, um die Dissoziationsarbeit direkt zu bestimmen. Eine sehr sorgfältige Messung der Rotationskonstante der gefundenen Terme dürfte aber bezüglich dieser Frage gewisse neue Anhaltspunkte geben.

Das im ersten Teil dieser Arbeit angegebene Verfahren zur Konstruktion von Molekülpotentialen aus spektroskopischen Daten soll hier an zwei Beispielen geprüft werden, den CdH ($^2\Sigma$)- und den N_2 ($1\,^1\Sigma$)-Zuständen. Die spektroskopischen Daten werden im ersten Beispiel einfach der Rydbergschen Arbeit[1]) entnommen, im zweiten Beispiel werden die Messungen von Birge und Hopfield[2]) zugrunde gelegt, und die Messungen von Vegard[3]) beim festen Stickstoff zum Vergleich hinzugefügt. Das erste Beispiel CdH ist dadurch gekennzeichnet, daß die obersten bekannten

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932. — [2]) R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928. — [3]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **75**, 30, 1932.

Zustände bis nahe an die Dissoziationsgrenze reichen, so daß alle in den Formeln auftretenden Größen sich aus den spektroskopischen Messungen sehr genau bestimmen lassen. Außerdem zeigt das CdH-Spektrum eine ausgesprochene Abweichung von der Morseschen Formel.

Das zweite Beispiel N_2, das auf Vorschlag von Prof. Sponer in Angriff genommen wurde, ist nach weit anderen Gesichtspunkten gewählt. Es stellt gewissermaßen einen „pathologischen" Fall dar, indem die Schwingungsterme einer Morseschen Formel genau zu gehorchen scheinen und trotzdem die Dissoziationsenergie beinahe 40% kleiner ist als die nach dieser Formel berechnete. Herzberg und Sponer[1]) haben nämlich, gestützt auf die Erscheinungen der Prädissoziation in den N_2-Triplettbanden die Dissoziationsenergie $D_0 = 7{,}35$ Volt abgeleitet, während die Morsesche Formel den Wert $D_0 = 11{,}74$ Volt liefert. Daß zwei so verschiedene Werte von vornherein überhaupt denkbar sind, kommt daher, daß trotz der großen Anzahl von bekannten Schwingungszuständen die höchsten Terme nur bis etwa 5 Volt über dem Minimum reichen. Die Durchrechnung dieses Beispiels nach dem angegebenen neuen Verfahren kann natürlich keine weitere Stütze für den Wert 7,35 der Dissoziationsenergie liefern. Sie zeigt höchstens, daß dieser Wert physikalisch ebenso verständlich ist wie der früher angenommene. Für die Anwendbarkeit des angegebenen Verfahrens wird aber gerade dies Beispiel ein ausgezeichneter Prüfstein sein.

Zum besseren Überblick wiederhole ich zunächst die wichtigsten anzuwendenden Formeln.

$$1-\sqrt{-\frac{E}{D}}=\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{A\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}{1-\varkappa\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)}, \tag{1}$$

$$B = B_e-\alpha\,(n+\tfrac{1}{2})-\alpha_2\,(n+\tfrac{1}{2})^2, \tag{2}$$

$$A=\frac{1}{2}\,(1-a_2),\quad \varkappa = 1-a_2+\frac{a_2-a_4}{1-a_2}, \tag{3}$$

$$\frac{\alpha}{B_e}=\frac{h\nu_e}{2D}\left[3\,a_1\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}-3\left(\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\right)^2\right], \tag{4}$$

$$\frac{\alpha_2}{B_e}=\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left[\left(\frac{15}{4}\,a_2-2\,a_1a_2\right)\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\right.$$
$$\left.-\left(3\,a_2+\frac{45}{8}\,a_1^2\right)\left(\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\right)^2+15\,a_1\left(\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\right)^3-\frac{15}{2}\left(\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\right)^4\right], \tag{5}$$

[1]) G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 1, 1934.

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= 1-k-2k_1k_2,\quad a_2 = 1-k+k^2+3k_1k_2[k+k_1+k_2+2k_1k_2],\\ a_3 &= 1-k+k^2-k^3-4k_1k_2\Big[k(k+k_1+k_2+2k_1k_2)\\ &\quad +(k_1+k_2+2k_1k_2)^2+k_1k_2(1+k_1)(1+k_2)+\frac{1+k}{2}k_1k_2\Big],\\ a_4 &= 1-k+k^2-k^3+k^4+5k_1k_2\Big[(k+k_1+k_2\\ &\quad +2k_1k_2)[(k_1+k_2+2k_1k_2)^2+k^2+(1+k)k_1k_2]\\ &\quad +k_1k_2(1+k_1)(1+k_2)[k+3(k_1+k_2+2k_1k_2)]\Big], \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} r &= r_e + r_e\frac{2\sqrt{B_eD}}{h\nu_e}\varrho,\quad V(r) = -D+D\xi^2,\\ 1-\xi &= \frac{(1+a)(1+c)}{1+b}\cdot\frac{x+b}{(x+a)(x+c)},\quad x = e^{(1+k)\varrho},\\ a &= \frac{k+k_2}{1+k_2},\quad b = \frac{k-(k_1+k_2)}{1+k_1+k_2},\quad c = \frac{k-k_1}{1+k_1}, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

$$\varrho = \frac{1}{1+k}\log\frac{1}{1-\xi}\left\{1+k\xi - \frac{2k_1k_2(1+k)\xi^2}{1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\xi\sqrt{[1+(k_1+k_2+2k_1k_2)\xi]^2-4k_1k_2(1+k_1)(1+k_2)\xi^2}}\right\}. \quad (8)$$

Beim CdH findet man nun

$$\left.\begin{aligned} 1-\sqrt{-\frac{E}{D}} &= 0{,}118\,006\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{0{,}002\,729\,(n+\frac{1}{2})^2}{1-0{,}07\,(n+\frac{1}{2})},\\ \frac{h\nu_e}{2D} &= 0{,}118\,006,\quad A = 0{,}1960,\quad \varkappa = 0{,}5932,\\ D &= 6130,\quad h\nu_e = 1446{,}75,\quad D_0 = 5420^{1}) = 0{,}669\ \text{Volt}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Aus dieser Energieformel ergeben sich die Termwerte der Tabelle 1.

Tabelle 1.

n	0	1	2	3	4	5
$E+D_0$ . . .	0	1337	2549	3615	4496	5132
$E+D$	710	2047	3259	4325	5206	5842
(Rydberg) . .	695	2032	3244	4310	5191	5827

Sie unterscheiden sich von den Rydbergschen nur um einen festen Betrag, weil sie von einem tieferen Kurvenminimum aus gerechnet sind, $D-D_0 = 710$ statt $D-D_0 = 695$.

[1]) In der Originalarbeit von E. Svensson, ZS. f. Phys. **59**, 333, 1929, wird $D_0 = 5425 \pm 50$ angegeben. Die obigen Rechnungen geben $D_0 = 5420 \pm 30$.

Aus den obigen Werten von A und $\varkappa$ und aus

$$10^8 \cdot r_e = 1{,}769,\ B_e = 5{,}413,\ \alpha = 0{,}1728,\ \frac{\alpha}{B_e^2} = 0{,}031\,93,\ \frac{2\sqrt{B_e D}}{h\nu_e} = 0{,}2518 \quad (10)$$

leitet man nun ab:

$$\left.\begin{aligned} &a_1 = 0{,}6100,\quad a_2 = 0{,}6080,\quad a_4 = 0{,}5132,\\ &k = 0{,}4626,\ k_1 = -0{,}0376,\ k_2 = 0{,}9644,\ a_3 = 0{,}8329,\\ &a = -0{,}2554,\quad b = -0{,}2409,\quad c = 0{,}5197,\\ &B = 5{,}413 - 0{,}1728\,(n+\tfrac{1}{2}) - 0{,}035\,21\,(n+\tfrac{1}{2})^2. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

$$\left.\begin{aligned} 10^8 r &= 1{,}769 + 0{,}3045 \log \frac{1}{1-\xi}\Bigg[1 + 0{,}4626\,\xi \\ &\quad + \frac{2 \cdot 0{,}0531\,\xi^2}{[1 + 0{,}8542\,\xi] + \sqrt{[1 + 0{,}8542\,\xi]^2 + 0{,}2640\,\xi^2}}\Bigg],\\ \xi &= \pm\sqrt{1 + \frac{V}{D}}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Wir erhalten aus den beiden letzten Gleichungen die in Tabelle 2 angegebenen Maximum- und Minimumwerte von r, die Mittelwerte von r^{-2} und den mittleren effektiven Kernabstand. Die von Rydberg berechneten Werte bzw. mitgeteilten experimentellen Daten für $\overline{r^{-2}}$, sind in Klammer hinzugefügt.

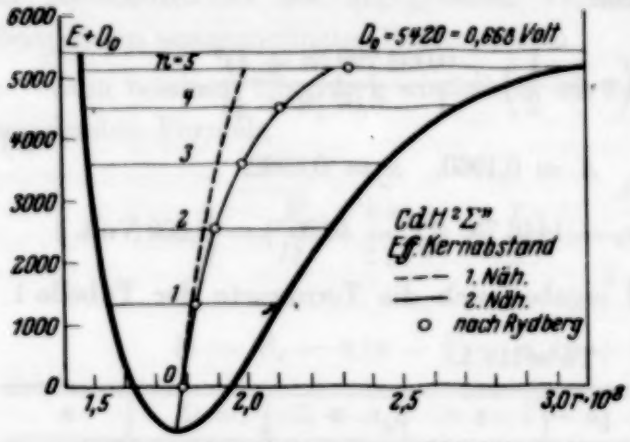


Fig. 1. Potentialkurve von Cd H ($^2\Sigma''$).

Es ist von einem gewissen praktischen Interesse, zu bemerken, daß der effektive Kernabstand $(\overline{r^{-2}})^{-1/2}$ ziemlich genau dem Mittelwert von r_{min} und r_{max} entspricht. In Fig. 1 werden die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die ausgezogene Kurve in der Mitte gibt den effektiven Kernabstand an, die gestrichelte Kurve bedeutet die erste Näherung ohne quadratisches Glied in $(n+\frac{1}{2})$. Die kleinen Kreise sind beobachtete Werte.

Beim Stickstoff verfahren wir nun in ganz entsprechender Weise. Zunächst wollen wir aber ausdrücklich hervorheben, daß unter gewissen Bedingungen aus der Gleichung (1) *eine quasi-Morsesche Formel entsteht.*

Tabelle 2.

n	r_{min}	r_{max}	$\overline{r^{-2}}$	$(\overline{r^{-2}})^{-1/2}$
0	1,631 (1,630)	1,941 (1,950)	0,314 (0,314)	1,785
1	1,549 (1,555)	2,107 (2,110)	0,299 (0,298)	1,827
2	1,506 (1,510)	2,259 (2,260)	0,281 (0,279)	1,887
3	1,477 (1,480)	2,431 (2,425)	0,258 (0,254)	1,967
4	1,460	2,658	0,231 (0,225)	2,078
5	1,450	3,026	0,200 (0,184)	2,233

Setzen wir dort $\varkappa = 1$, so erhalten wir

$$1+\frac{E}{D}=\frac{h\nu_e}{D}\left(n+\frac{1}{2}\right)-(1-2A)\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2-\frac{A^2\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^4\left(n+\frac{1}{2}\right)^4}{\left[1-\frac{h\nu_e}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^2}, \quad (13)$$

also bis auf Glieder der vierten und höheren Ordnungen in $(n+\frac{1}{2})$ einen quasi-Morseschen Ausdruck, wobei zwar das quadratische Glied durch die Größe A modifiziert worden ist.

Mit dem Wert $D_0 = 7{,}35$ Volt $= 59569\ \mathrm{cm}^{-1}$ findet man in der Tat als den besten Ausdruck für die Energie

$$\left.\begin{aligned} 1-\sqrt{-\frac{E}{D}} &= 0\,019\,424\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{0{,}000\,068\,03\,(n+\frac{1}{2})^2}{1-0{,}0210\,(n+\frac{1}{2})},\\ \frac{h\nu_e}{2D} &= 0{,}019\,424, \quad A = 0{,}180\,31, \quad \varkappa = 1{,}0811,\\ D-D_0 &= 1176, \quad D = 60\,745, \quad h\nu_e = 2359{,}82. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Wir können die Energieformel auch in folgender Weise schreiben und mit der von Birge und Hopfield berechneten Morseschen Formel vergleichen,

$$\left.\begin{aligned} E+D &= 2359{,}82\,(n+\tfrac{1}{2})-14{,}654\,(n+\tfrac{1}{2})^2+\frac{0{,}013\,03\,(n+\frac{1}{2})^3-0{,}000\,554\,7\,(n+\frac{1}{2})^4}{[1-0{,}0210\,(n+\frac{1}{2})]^2},\\ E+D_0 &= \underline{2345{,}17\,n-14{,}654\,n^2}+\frac{0{,}013\,03\,(n+\frac{1}{2})^3-0{,}000\,554\,7\,(n+\frac{1}{2})^4}{[1-0{,}0210\,(n+\frac{1}{2})]^2},\\ \text{(nach Morse):}\ E+D_0 &= \underline{2345{,}16\,n-14{,}445\,n^2}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Das letzte Korrektionsglied ist zunächst positiv und liefert eine Kompensation für den winzigen Unterschied im zweiten quadratischen Glied der beiden Formeln. Bei $n = 23$ wechselt es sein Vorzeichen und wächst bei größeren n ziemlich schnell zu bedeutenden negativen Werten an. Der Effekt ist ein Abbrechen des Schwingungsspektrums schon bei $n = 34$, während nach der Morseschen Formel eine Unmenge von Schwingungs-

termen bis $n = 81$ existieren würde. Tabelle 3 gibt einen Überblick darüber, wie die höheren Terme sich nach den beiden verschiedenen Annahmen ändern.

Tabelle 3. Gesetz der Termänderung von N_2 ($1\,^1\Sigma$). $E + D_0$ nach Hylleraas und nach Morse.

n	Quasi-Morsescher Teil	Korrektion	Summe	Morse-Formel	Differenz
0	0	0	0	0	0
5	11 359	2	11 361	11 365	4
10	21 986	14	22 000	22 007	7
15	31 880	36	31 916	31 927	11
20	41 042	44	41 086	41 125	39
25	49 471	— 86	49 385	49 601	216
30	57 606	— 854	56 752	57 354	602
34,6	63 600	— 4 031	59 569		
			7,35 Volt		
35	64 130	— 4 604	59 526	64 385	4 859
40	70 360	— 28 053	42 307	70 694	28 387
50				81 145	
60				88 708	
70				93 381	
80				95 165	
81,2				95 184	
				11,74 Volt	
90				94 061	

Tabelle 4. Oszillationsterme $E + D_0$ von N_2 ($1\,^1\Sigma$).

n	Berechn. Hylleraas	Beob. Birge u. Hopfield	Berechn. Morse	Beob. Vegard
0	0	0	0	0
1	2 331	2 324	2 331	2 332
2	4 632	4 623	4 633	4 621
3	6 904	6 896	6 906	6 879
4	9 147	9 140	9 150	9 120
5	11 361	11 367	11 365	11 335
6	13 547	13 557	13 551	13 517
7	15 703	15 707	15 709	15 671
8	17 830	17 841	17 837	17 793
9	19 930	19 935	19 937	19 889
10	22 000	22 007	22 007	21 958
11	24 041	24 047	24 049	23 996
12	26 053	26 058	26 062	26 001
13	28 036	28 046	28 046	28 002
14	29 992	29 993	30 001	29 935
15	31 916	31 915	31 927	31 857
16	33 812	33 805	33 825	33 749
17	35 677	35 670	35 693	35 611
18	37 512	37 503	37 533	37 445
19	39 315	—	39 343	39 247
20	41 085	41 086	41 125	41 021
21	42 822	42 826	42 878	42 773
22				44 489

In der Tabelle 4 sind die nach meiner und nach der Morseschen Formel berechneten Termwerte mit den experimentellen von Birge und Hopfield verglichen. Wie man sieht, läßt sich nicht entscheiden, welche Formel die bessere ist, wenn auch die letzten beobachteten Terme eine schwache Abnahme anzudeuten scheinen. Die letzte Spalte enthält die entsprechenden von Vegard[1]) am festen Stickstoff gemessenen Zahlen. Der letzte Term $n = 22$ ist nicht hinreichend genau gemessen, um die Frage über eine eventuelle systematische Abnahme der weiteren Terme zu entscheiden.

Um die Asymmetrie der Kurve angenähert richtig zu bekommen, wird $a_1 = 0{,}7000$ gewählt. a_2 und a_4 bestimmen sich aus A und $\varkappa$ [Gleichung (14)] und a_3 wird schließlich aus den drei Kurvenkonstanten berechnet. Man findet

$$\left.\begin{aligned} a_2 &= 0{,}6394, \quad a_4 = 0{,}3796, \quad a_1 = 0{,}7000, \quad a_3 = 0{,}9633, \\ k &= 0{,}3530, \quad k_1 = -0{,}0192, \quad k_2 = 1{,}3822, \\ a &= -0{,}4320, \quad b = -0{,}4274, \quad c = 0{,}3795, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

und mit

$$\left.\begin{aligned} 10^8\, r_e &= 1{,}094, \quad B_e = 1{,}998, \quad \frac{2\sqrt{B_e D}}{h\nu_e} = 0{,}2953, \\ B &= 1{,}998 - 0{,}0139\,(n+\tfrac{1}{2}) - 0{,}000\,458\,(n+\tfrac{1}{2})^2, \\ 10^8\, r &= 1{,}094 + 0{,}2387 \log \frac{1}{1-\xi}\left[1 + 0{,}3530\,\xi \right. \\ &\qquad \left. + \frac{2 \cdot 0{,}0359\,\xi^2}{1 + 1{,}3100\,\xi + \sqrt{(1+1{,}3100\,\xi)^2 + 0{,}2477\,\xi^2}}\right], \\ \xi &= \pm\sqrt{1 + \frac{V}{D}}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Nach dem Morseschen Ansatz erhält man die Rotationskonstante

$$B = 1{,}998 - 0{,}0171\,(n+\tfrac{1}{2}) - 0{,}000026\,(n+\tfrac{1}{2})^2. \tag{18}$$

Es ist die Variation von B so justiert, daß B etwa bei $n = 10$ dem von Weizel[2]) angegebenen Wert von α, $\alpha = 0{,}018$, entspricht, denn α bedeutet dort wahrscheinlich eine mittlere Variation von B.

Es fällt sofort ins Auge, daß das quadratische Glied von B in Gleichung (17) von einer weit anderen Größenordnung ist als das entsprechende Glied in (18) nach dem Morseschen Ansatz. Im ersten Falle macht es bei $n = 20$ etwa zwei Drittel des linearen Gliedes aus, während es im zweiten Falle zu vernachlässigen ist. Dies ist eine unvermeidbare Folge der Annahme der

[1]) L. Vegard, l. c. Die Zahlen sind freundlichst aus einer eben zur Veröffentlichung reifen neuen Abhandlung mitgeteilt. — [2]) W. Weizel, Handbuch der Experimentalphysik, Ergänzungsband.

viel kleineren Dissoziationswärme, wenn das Potentialgesetz durch eine einigermaßen glatte Kurve dargestellt werden soll, d. h. eine Kurve, deren Hauptzüge durch ihre ersten sukzessiven Ableitungen bzw. die Entwicklungskoeffizienten a_1, a_2, a_3, a_4 und nicht etwa durch Unregelmäßigkeiten in den noch höheren Ableitungen bestimmt sind.

Es folgt aber daraus, daß eine sorgfältige Messung der Rotationskonstante bei den schon bekannten Schwingungszuständen, die eine Abschätzung des quadratischen Gliedes in B gestatten würde, sofort die Möglichkeit einer Beurteilung der Größe der Dissoziationsarbeit liefern würde, unabhängig von der Herzberg-Sponerschen Bestimmung derselben Größe.

Die Ergebnisse der Rechnung werden in Fig. 2 illustriert. Die gestrichelte Kurve rechts ist die Morsesche Parabel für die Energie als

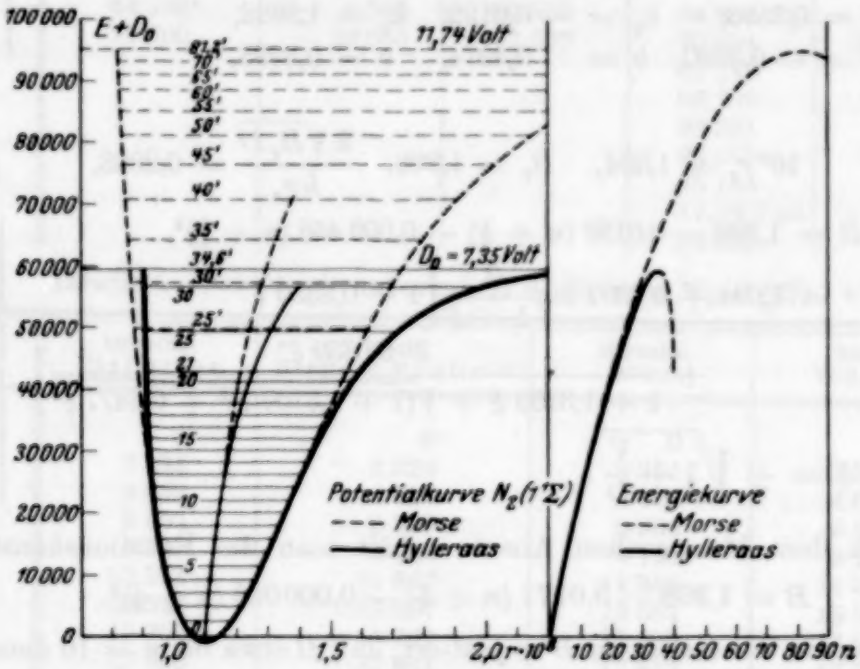


Fig. 2. Illustration der mit den gemessenen Schwingungszuständen von N_2 ($1\,{}^1\Sigma$) verträglichen Pontentialkurven.

Funktion der Schwingungsquantenzahl, die ausgezogene Kurve die der kleineren Dissoziationswärme entsprechende. Die Kurven in der Mitte der Figur links beziehen sich auf den effektiven Kernabstand.

Bergen, Chr. Michelsens Institutt, Juni 1935.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden.

Von **L. Gerö** in Budapest.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Die Störungen an den Anfangsniveaus $v' = 1$ und 4 der zweiten positiven Stickstoffbanden werden als $^3\Sigma$-Störungen gedeutet. Als Rotationskonstante der störenden Terme ergibt sich 1,57 bzw. 1,49. Am $v' = 4$-Niveau wird die bekannte Störung untersucht, weswegen keine exakte Rotationskonstante zu erhalten ist, und gefunden, daß sie höchstwahrscheinlich von demselben $^3\Pi_u$-Term herrührt wie die Prädissoziation des $C\,^3\Pi_u$-Niveaus.

In dem zweiten positiven Bandensystem des N_2-Moleküls wurde von Coster, Brons und van der Ziel[1]) eine besondere Art von Störungen gefunden. Einige Linien dieser Banden bzw. einige Terme des Anfangszustandes derselben zeigen eine anomale, geschwächte Intensität, ohne daß sie ihre normalen Plätze merklich verlassen hätten. Coster und Mitarbeiter deuten die Störungen am $v = 2$- und 3-Niveau des Anfangszustandes als $^3\Pi$- bzw. $^3\Delta$-Kreuzungen, die Störungen am $v = 1$- und 4-Niveau werden dagegen nicht eingehend diskutiert. Vorliegende Arbeit versucht eine möglichst widerspruchsfreie Deutung dieser letztgenannten Störungen zu geben. Es wird die Annahme gemacht, daß die Störungen von $^3\Sigma$-Termen herrühren. Dadurch läßt sich die etwas gezwungene Deutung, daß einige Linien durch die Störung geschwächt sein sollen, ohne daß sie ihre normalen Plätze verlassen hätten, vermeiden.

Betreffend die Störungen am Anfangsterm $v = 1$ konstruiert man die $B' - B''$-Kurven desselben[2]) mit Anwendung der Meßdaten von Coster, Brons und van der Ziel (Fig. 1). Man sieht, daß die $^3\Pi_2$-Komponente bei $J = 13$, die $^3\Pi_1$-Komponente bei $J = 17$ und 22 und die $^3\Pi_0$-Komponente bei $J = 21$ gestört ist. Das sind insgesamt vier Störungen, während, wenn Triplett-Triplett-Störung angenommen wird, neun Kreuzungen gefunden werden müßten. Die Kronigschen Auswahlregeln für Störungen schließen zwar einige von diesen aus, doch können diese Regeln, wie z. B. bei den Ångström-Banden des CO, durchbrochen sein.

---

[1]) D. Coster, F. Brons, A. van der Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933. — [2]) Siehe L. Gerö, ebenda **95**, 747, 1935.

In Fig. 2 sind mit der Abszisse J' und mit einem willkürlichen Ordinatenmaßstab die Rotationsterme des $C\,^3\Pi, v = 1$-Anfangsniveaus als parallele Gerade dargestellt. Der Ordinatenmaßstab wurde willkürlich gewählt, um die Λ-Verdoppelungen der Terme bequem wiedergeben zu

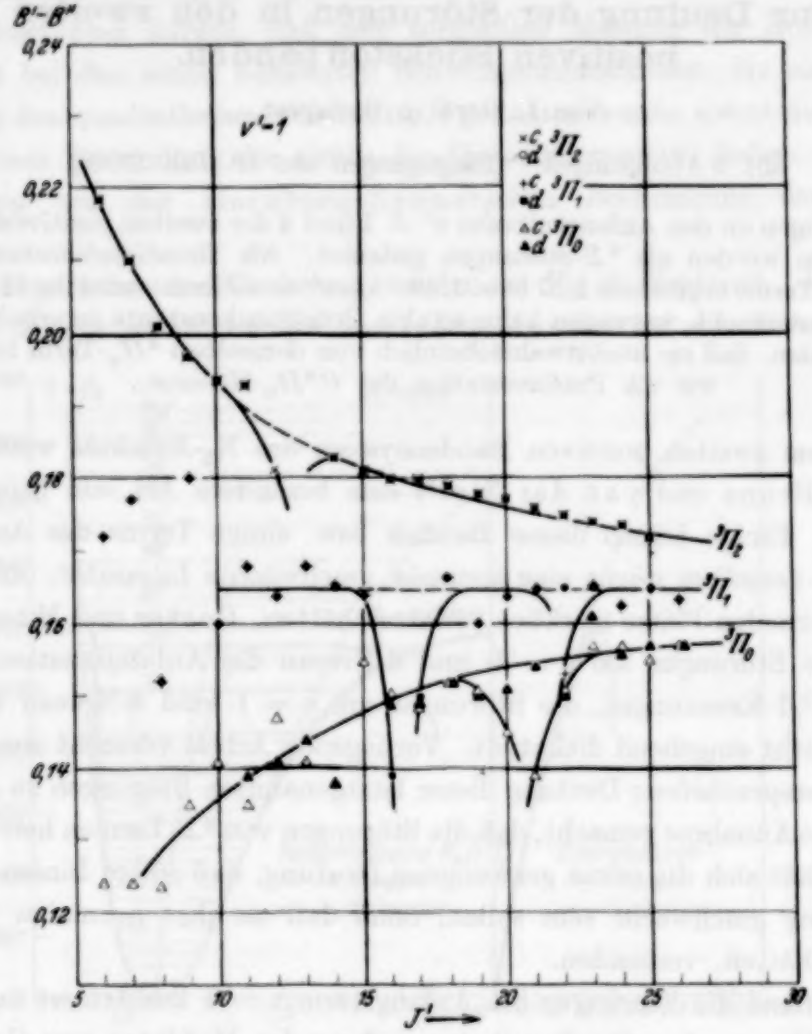


Fig. 1.

können, die bekannterweise — besonders an $^3\Pi_1$ und $^3\Pi_2$ — verglichen mit der Spinaufspaltung, sehr klein sind. Die stärkeren Dublettkomponenten sind mit Kreisen, die schwächeren mit Kreuzen bezeichnet. Die aus Fig. 1 erkannten vier Störungsstellen sind mit größeren Kreisen umgeben, und es wurde auch hingeschrieben, ob an diesen Stellen die c- oder d-Komponente gestört ist (d. h. welche Komponente am betreffenden Orte die stärkere ist). Da man so entlang dem störenden wie auch dem gestörten Terme abwechselnd zu c- bzw. d-Schnitten gelangen muß, ist die Lage zweier störender Σ-Terme

— in der Figur mit gestrichelten Linien bezeichnet — eindeutig bestimmt. Warum die dritte $^3\Sigma$-Komponente oberhalb der erwähnten zwei angegeben wurde, soll bei Besprechung der Störungen im $v = 4$-Anfangsterm erörtert werden. Dadurch wurden jedoch noch fünf Kreuzungen erhalten, wo keine

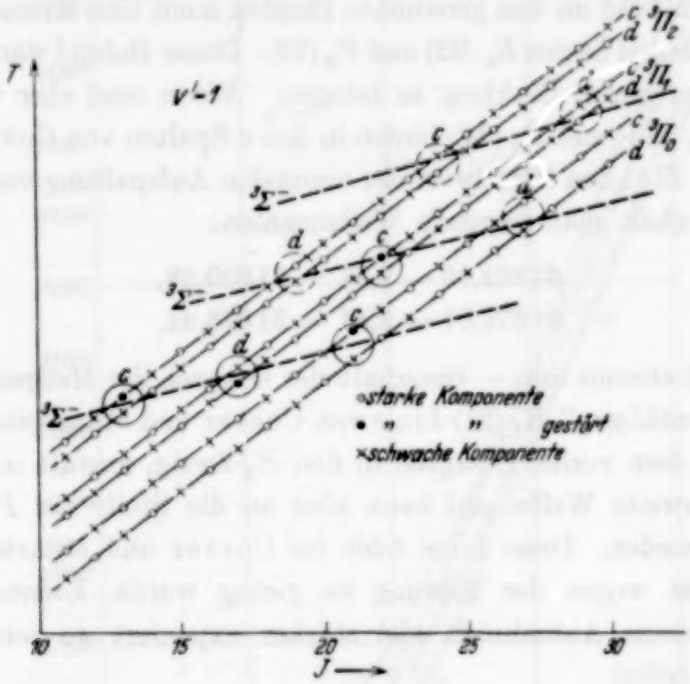


Fig. 2.

Störung beobachtbar ist, wo also nur die schwächere Komponente gestört sein kann[1]): In $^3\Pi_2$ bei $J = 19$ und 24, in $^3\Pi_1$ bei $J = 29$ und in $^3\Pi_0$ bei $J = 27$, außerdem bei einem J, bei dem schon keine Linie gemessen wurde. In der Figur sind diese Stellen mit gestrichelten Kreisen umgeben.

Eine einzige Stelle muß noch näher betrachtet werden, die sich ohne weiteres in dieses Schema nicht einordnen läßt: der Term mit $J = 21$ im $^3\Pi_0$-Zustand. Nach Coster und Mitarbeitern ist hier die d-Komponente gestört, während nach Fig. 2 die c-Komponente gestört sein sollte. Um diesen Widerspruch zu vermeiden, schreiben wir die von Coster in die c-Spalte (R_0-Zweig, linke Spalte) aufgenommene Linie mit der Wellenzahl 31802,63 in die d-Spalte (rechts), die dort stehenden beiden Wellenzahlen dagegen — 31802,12 und 31803,08 — in die c-Spalte. Die d-Termreihe ist jetzt an dieser Stelle, wie man sich an Fig. 1 leicht überzeugen kann, durchaus ohne Störung, die c-Reihe ist dagegen gestört. Daß die von Coster und Mit-

[1]) Ist nämlich die schwächere Komponente verschoben, so ändert sich weder Betrag noch Schwerpunkt der gemeinsamen Intensität merklich.

arbeitern in Klammer gesetzte Wellenzahl (31803,08) mit Recht in diese Bande eingeordnet ist, beweisen auch die Meßdaten von Guntsch[1]), der in den vier Banden (1, 1), (1, 2), (1, 3) und (1, 4) an den betreffenden Stellen je drei Linien anstatt zwei fand.

Guntsch fand an den genannten Banden auch eine anomale Dublettaufspaltung an den Linien R_0 (22) und P_0 (24). Dieser Befund wäre schwerlich mit den bisherigen in Einklang zu bringen. Wenn man aber von den betreffenden R_0 (22)- und P_0 (24)-Linien in den c-Spalten von Coster, Brons und van der Ziel den Mittelwert der anomalen Aufspaltung von Guntsch subtrahiert, erhält man folgende Wellenzahlen:

$$31822{,}85 - 2{,}57 = 31820{,}28,$$
$$31676{,}01 - 2{,}57 = 31673{,}44.$$

Die erste Zahl stimmt nun — innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit — mit der „überzähligen" R_1 (21)-Linie von Coster und Mitarbeitern überein, ist also nach dem vorher Gesagten in den R_1-Zweig, anstatt in den R_0 zu setzen. Die zweite Wellenzahl kann aber an die Stelle der P_1 (23)-Linie geschrieben werden. Diese Linie fehlt bei Coster und Mitarbeitern, weil ihre Intensität wegen der Störung zu gering wurde, konnte aber von Guntsch, dessen Aufnahmen viel stärker exponiert zu sein scheinen, beobachtet werden.

Einige Störungen der zweiten positiven Stickstoffgruppe wurden auch schon von Lindau[2]) untersucht; doch muß ein Teil seiner Daten in anderer Weise gedeutet werden. Von der „zweiten Längsserie" (d. h. den Banden mit $v' = 1$) hat er drei Banden untersucht. Bei R_1 (16)[3]) und R_1 (21) bzw. P_1 (18) und P_1 (23) findet er die besprochenen Störungen. Bei R_0 (20) bzw. P_0 (22) findet er je drei Linien, im Einklang mit Coster und Mitarbeitern. Bei R_0 (22) bzw. P_0 (24) deutet er die Störung ebenso wie Guntsch (siehe dort). Die „anomalen Dublettaufspaltungen" dagegen bei R_0 (23) und R_0 (25) bzw. P_0 (25) und P_0 (27) sind weder bei Coster und Mitarbeitern noch bei Guntsch aufzufinden; sie können auch nicht in das bisher besprochene Störungssystem eingeordnet werden.

---

[1]) A. Guntsch, ZS. f. Phys. **86**, 262, 1933. — [2]) P. Lindau, ebenda **26**, 343, 1924. — [3]) Man beachte die Umrechnungstabelle:

Lindau	Coster usw.	J	Lindau	Coster usw.	J
$P_1(m)$	$P_0(m-2)$	$m-2$	$R_2(m)$	$R_1(m)$	m
$R_1(m)$	$R_0(m-1)$	$m-1$	$P_3(m)$	$P_2(m)$	m
$P_2(m)$	$P_1(m-1)$	$m-1$	$R_3(m)$	$R_2(m+1)$	$m+1$

Stellt man nun in Fig. 3 die Terme des $v = 1$-Anfangsniveaus auf Grund der Guntschschen Termtabellen (a. a. O.) dar und zeichnet in denselben die störenden Terme ein, so erhält man einen Beweis dafür, daß es sich

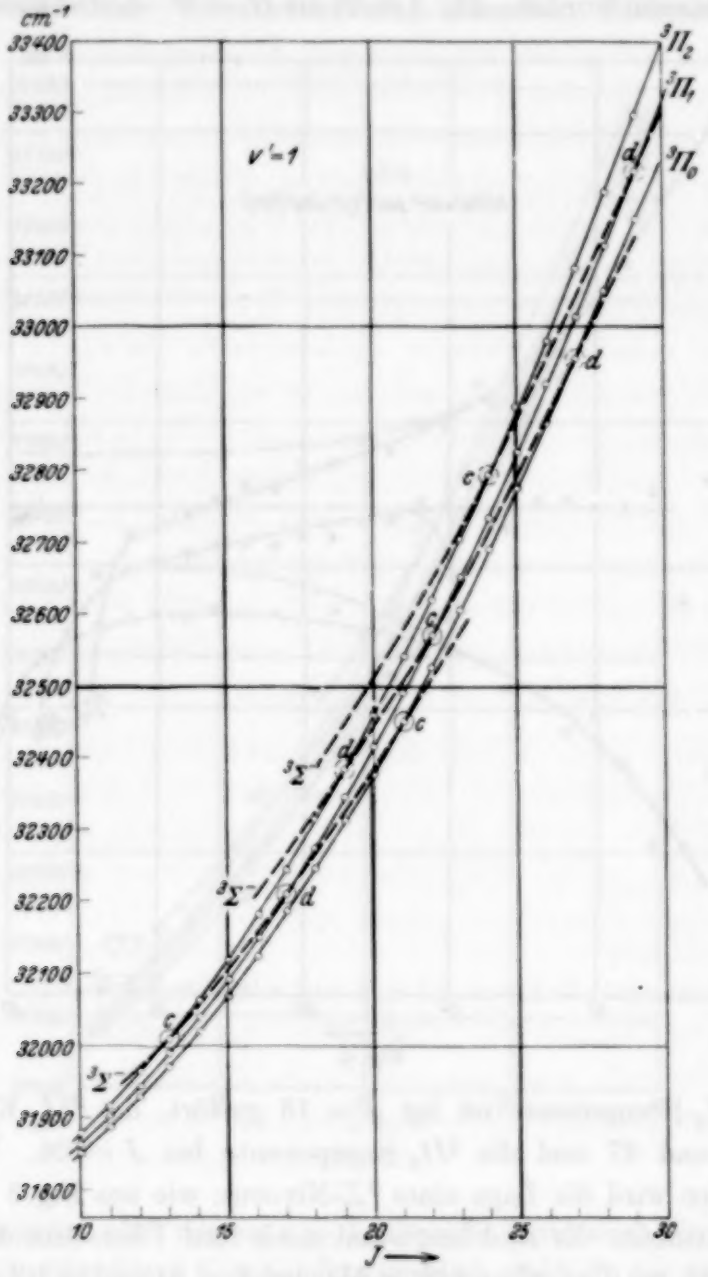


Fig. 3.

wirklich um einen $^3\Sigma$-Term handelt, in der Tatsache, daß die Rotationsterme desselben mit gleichem K, also mit um Eins verschiedenem J, in eine Horizontale fallen, also die gleiche Energie haben. (Ganz genau dürfen die Terme nicht dieselbe Energie haben, wegen des Spinmultipletts, das aber meistens

sehr klein ist.) An Hand dieser Darstellung kann auch die Rotationskonstante dieses Niveaus ermittelt werden: man erhält etwa $B_{\Sigma} = 1{,}57\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Am Anfangsniveau $v = 4$ sind von Coster und Mitarbeitern ähnliche Störungen gefunden worden. Fig. 4 stellt die $B' - B''$-Kurve dieses Niveaus

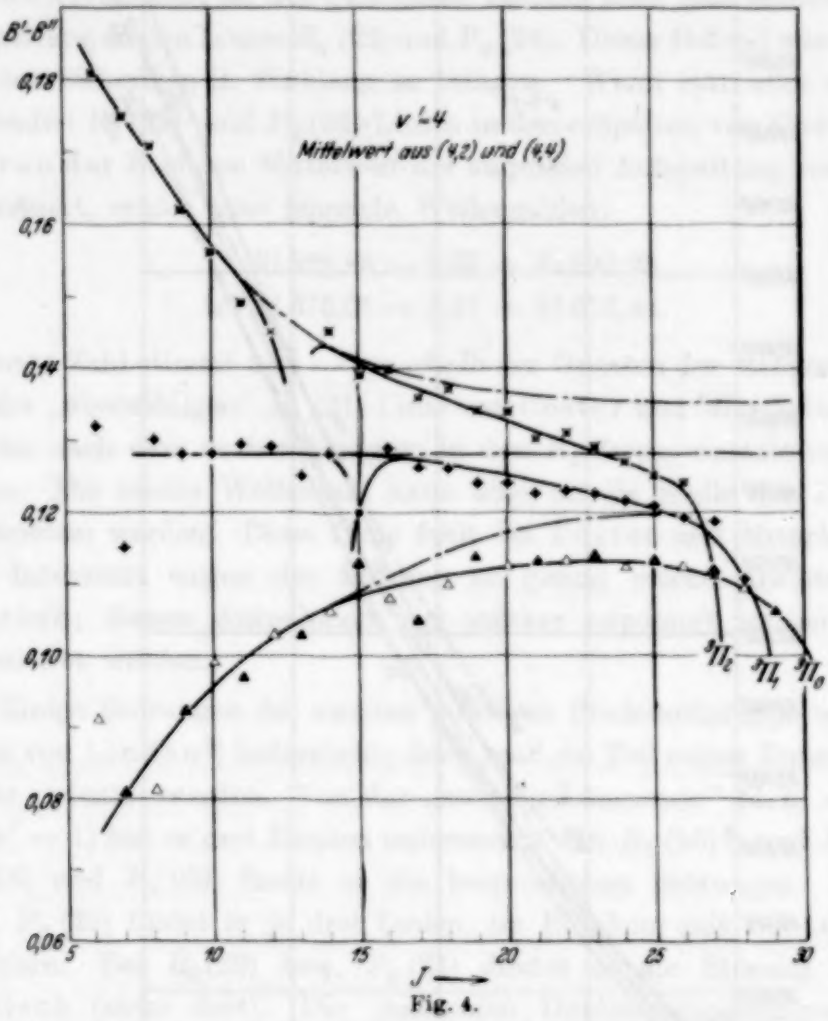


Fig. 4.

dar. Die $^3\Pi_2$-Komponente ist bei $J = 13$ gestört, die $^3\Pi_1$-Komponente bei $J = 15$ und 27 und die $^3\Pi_0$-Komponente bei $J = 26$. Von diesen Störungsstellen wird die Lage eines $^3\Sigma$-Niveaus, wie aus Fig. 5 ersichtlich, eindeutig bestimmt. Es sind insgesamt noch fünf Überschneidungen vorhanden. In $^3\Pi_2$ bei $J = 17$ und 22, in $^3\Pi_1$ bei $J = 21$ und in $^3\Pi_0$ bei $J = 18$ sind die schwachen Komponenten gestört; die letzte Störungsstelle in $^3\Pi_0$ liegt schon oberhalb der Prädissoziationsgrenze. Als Rotationskonstante des störenden $^3\Sigma$-Terms erhält man $B_{\Sigma} = 1{,}49\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Der gestörte Term ist ein $^3\Pi_u$-Term. Aus der Verteilung der c- und d-Schnitte am $v = 4$-Niveau stellt sich heraus, daß das störende Niveau ein

$^3\Sigma^-$-Niveau sein muß. Da die zwei gefundenen Rotationskonstanten der störenden Terme nur wenig verschieden sind, und zwar ist, wie es auch sein muß, die des höher liegenden etwas kleiner, darf man vielleicht annehmen, daß sie verschiedene Vibrationsniveaus desselben Elektronenzustandes

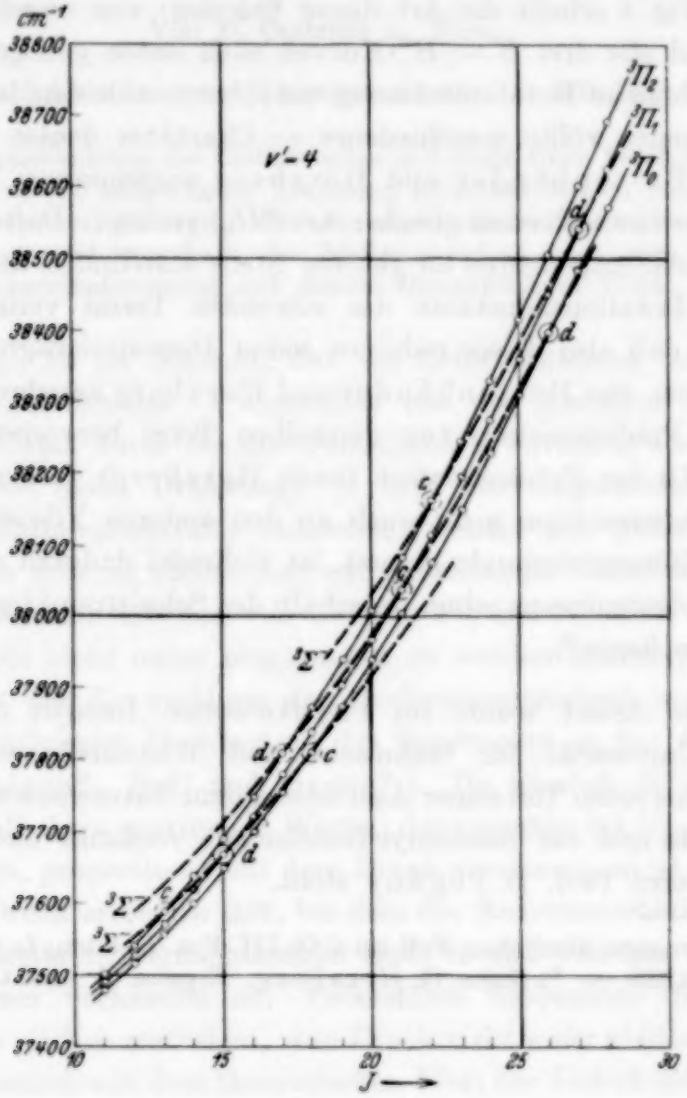


Fig. 5.

seien. Dann wäre aber der an $v = 1$ störende Term auch ein $^3\Sigma^-$-Niveau, und man sollte die dritte Komponente wirklich oberhalb der anderen beiden einzeichnen.

Wie schon öfters betont wurde, unterliegt der $v = 4$-Anfangszustand auch einer Störung anderer Art[1]). Die Rotationsstruktur der zu diesem

[1]) Siehe z. B. C. Büttenbänder u. G. Herzberg, Ann. d. Phys. **21**, 577, 1934/35.

Niveau gehörenden Banden weist zwar — abgesehen von den eben besprochenen Störungserscheinungen — anscheinend keine Irregularität auf, doch passen die aus diesem Niveau berechneten Rotationskonstanten überhaupt nicht zwischen die aus den anderen Vibrationsniveaus berechneten hinein. Aus Fig. 4 erhellt die Art dieser Störung: von ungefähr $J = 15$ angefangen sind alle drei $B' - B''$-Kurven nach unten gebogen. Es liegt also eine gewöhnliche Rotationsstörung vor; ihr — von den besprochenen ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$-Störungen völlig verschiedener — Charakter deutet darauf hin, daß hier, wie Büttenbänder und Herzberg angenommen haben, eine Störung zwischen zwei Termen gleicher Art (${}^3\Pi_u$) vorliegt. Daß die Störung aller drei Triplettkomponenten an gleicher Stelle stattfindet, deutet darauf hin, daß die Rotationskonstante des störenden Terms verhältnismäßig sehr klein ist, daß also dieser nahe an seiner Dissoziationsgrenze liegt[1]). Das ist aber eben, was Büttenbänder und Herzberg annehmen: daß die Störung bzw. Prädissoziation von demselben Term hervorgerufen wird, daß also Fall Ib der Prädissoziation (nach Herzberg) vorliegt. Warum infolge der Prädissoziation nicht auch an den anderen Vibrationsniveaus eine ähnliche Störung zustande kommt, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß diese Vibrationsniveaus schon unterhalb des Schnittpunktes der beiden Potentialkurven liegen[2]).

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

[1]) Siehe den ganz ähnlichen Fall im CO, III. Pos.-Banden, L. Gerö, ZS. f. Phys. **95**, 747, 1935. — [2]) Siehe G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 243, 1931.

Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften.

Von **H. Castelliz** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1935.)

Es wird eine Untersuchung des Lichtdruckes mit Hilfe einer Versuchsanordnung vorgenommen, welche eine exakte Trennung zwischen diesem und den Radiometerkräften gestattet. Es ergibt sich eine einwandfreie qualitative Feststellung des Lichtdruckes und innerhalb der Meßgenauigkeit auch eine quantitative Übereinstimmung mit dessen theoretischem Wert.

Einleitung. Es ist bekannt, daß die Schwierigkeiten bei der Beobachtung des Lichtdruckes — abgesehen von der Kleinheit desselben — darin bestehen, daß durch die unvermeidliche Erwärmung des bestrahlten Probekörpers — meist Drehwaage — bzw. des umgebenden Gases die sogenannten Radiometerkräfte entstehen, welche den gesuchten Effekt fälschen. Diese Störung suchte man auf verschiedene Weise zu eliminieren [siehe die bekannten Arbeiten von Lebedew[1]) und Nichols und Hull[2]), auf welche wohl nicht näher eingegangen zu werden braucht]. In neuerer Zeit, d. h. seit der Entwicklung der Hochvakuumtechnik versuchte man dies durch möglichstes Herabsetzen des Gasdruckes in der Apparatur zu erreichen [Golsen[3]), Bell und Green[4])]. Da nämlich die Radiometerkräfte unterhalb ihres maximalen Wertes, der ungefähr bei $^1/_{100}$ mm Quecksilbersäule liegt, proportional mit dem Druck abnehmen, so ist zu erwarten, daß sich ein Druck erreichen läßt, bei dem die Radiometerkräfte gegen den Lichtdruck bereits zu vernachlässigen sind, so daß von hier ab praktisch nur noch dieser vorhanden ist. Tatsächlich beobachten die genannten Autoren einen solchen restlichen, vom Druck nicht mehr abhängigen Effekt, der auch numerisch mit dem theoretischen Wert des Lichtdruckes innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt.

Die vorliegende Untersuchung ging nun von folgendem Gedankengang aus: Die oben erwähnten Arbeiten enthalten gewisse Voraussetzungen über das Verhalten der Radiometerkräfte, auf welche sich die Deutung des Ergebnisses stützt. Es erschien wünschenswert, eine Versuchsanordnung

---

[1]) P. Lebedew, Ann. d. Phys. **6**, 433, 1901. — [2]) E. F. Nichols u. G. F. Hull, ebenda **12**, 225, 1903. — [3]) A. Golsen, ebenda **73**, 624, 1924. — [4]) M. Bell u. S. E. Green, Proc. Phys. Soc. **45**, 320, 1933.

zur Untersuchung des Lichtdruckes zu haben, welche eine nähere Kenntnis des Verhaltens der Radiometerkräfte entbehrlich macht und es gestattet, den Lichtdruck, unabhängig von allen eventuell durch die Temperatur- und Druckverhältnisse hervorgerufenen sekundären Effekten, zu beobachten. Mit anderen Worten, es sollte möglich gemacht werden, den Lichtdruck festzustellen, ohne zu diesem Zwecke die Abwesenheit anderer Effekte voraussetzen zu müssen. Eine solche Anordnung wurde vom Verfasser in der im folgenden beschriebenen gefunden.

Der (horizontale) Hebelarm einer Drehwaage trägt ein vertikal aufgehängtes, geschwärztes Metallblättchen, welches mit der Richtung des Hebelarmes einen Winkel von 45° bildet. Der Lichtstrahl, dessen Druckkraft gemessen werden soll, kann abwechselnd aus zwei Richtungen auf das Blättchen eingestellt werden, nämlich 1. senkrecht zum Hebelarm und 2. in der Richtung desselben (Fig. 1). Von der *einfallenden* Strahlung wird in ersterem Falle ein Drehmoment auf die Drehwaage ausgeübt, in letzterem jedoch nicht. Da das Licht stets unter demselben Winkel auf das Blättchen einfällt, ergibt die ohnehin geringe *reflektierte* Strahlung infolge der diffusen Reflexion der berußten Oberfläche jedesmal das gleiche Drehmoment. Ebenso sind die Temperaturverteilungen am Blättchen, und damit auch die störenden Kräfte in beiden Fällen gleich. Aus der Differenz der Drehmomente in den beiden Fällen ergibt sich daher der reine Strahlungsdruck des einfallenden Lichtes.

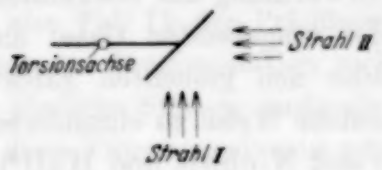


Fig. 1.

Versuchsanordnung. Die Drehwaage hing im Vakuum. Als Rezipient diente ein Glaskolben von 20 cm Durchmesser, von welchem das unten angeschmolzene Saugrohr über Ausfrierfalle, Mac Leodsches Manometer und Barometerverschluß zu den Pumpen (zweistufiges Stahlaggregat nach Gaede, hergestellt von Leybold Nachf.) führte. In die obere Öffnung des Rezipienten (Fig. 2), welche zum Einbringen des Systems diente, war ein Glasstöpsel (A) eingekittet, an dem mittels des konischen Schliffes (B) der die Torsionswaage (D) tragende Quarzfaden (Q) befestigt war. Der Schliff (B) war mit Picein gedichtet und konnte nach mäßiger Erwärmung zwecks Einstellung des Systems gedreht werden, auch während die Apparatur unter Vakuum stand. Die Drehwaage selbst zeigt Fig. 3. Sie bestand aus miteinander verschmolzenen Glasstäbchen, welche — ohne Verwendung von Kitten — Spiegel (S) und Aluminiumblättchen (F und G) trugen. Das Querstäbchen, an dem der berußte Flügel (F) hing, bildete mit dem Hebel-

arm (a—b) einen Winkel von 45°. Der blanke Flügel (G) diente als Gegengewicht. Das System hatte folgende Dimensionen:

Größe des Blättchens F:	11×14 mm²
Dicke des Blättchens F:	0,009 mm
Länge des Hebelarmes (a—b):	10,5 mm
Durchmesser des Deckglasspiegels:	15 mm
Länge des Quarzfadens:	etwa 30 mm
Dicke des Quarzfadens:	6 bis 10 μ

Die Schwingungen der Drehwaage wurden mittels Spiegel und Skale beobachtet. Auf Anbringung planparalleler Fenster am Rezipienten wurde verzichtet; die Schärfe der Abbildung litt dadurch nicht wesentlich.

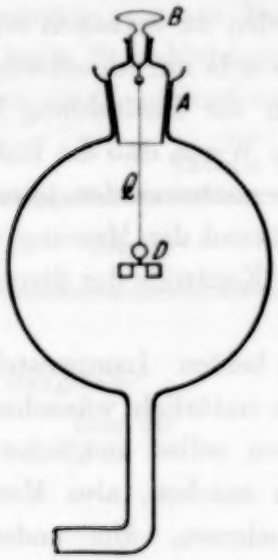


Fig. 2.

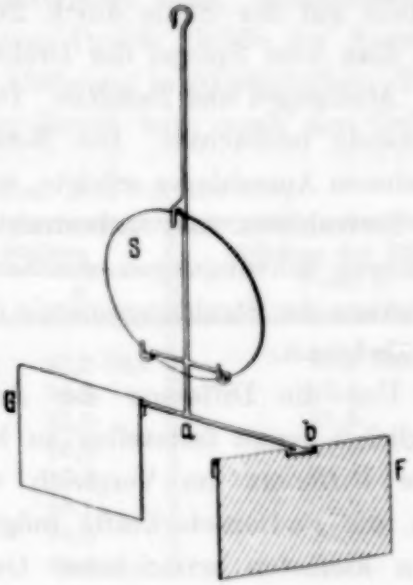


Fig. 3.

Als Lichtquelle zur Bestrahlung des geschwärzten Flügels wurde eine starke Glühlampe (Osram Kinolampe, 650 Watt) verwendet. Der Strahl passierte einige Linsen und entwarf auf dem Flügel eine scharf begrenzte Ellipse, welche die Ränder desselben fast tangierte, was die Justierung des Lichtbündels auf die Flügelmitte erleichterte. Außer durch die Stromstärke wurde die Intensität durch Auswechslung von Lochblenden reguliert; eine elektromagnetische Blende ermöglichte das Aus- und Einschalten der Bestrahlung vom Beobachtungstische aus.

Die ganze optische Bank konnte um 90° geschwenkt werden, und zwar um einen Drehpunkt, der genau unter der Blättchenmitte lag, so daß der Strahl also in jeder Stellung der Bank auf das Blättchen gerichtet blieb.

Dadurch wurde die Bestrahlung aus den beiden gewünschten Richtungen (im folgenden mit I und II, wie in Fig. 1, bezeichnet) ermöglicht. Um den Schwingungen der Drehwaage mit dem Lichtstrahl und dem Drehpunkte der optischen Bank folgen zu können, war das Eisengestell, auf welchem Drehzapfen und Laufschiene zur Schwenkung der Bank montiert waren, seinerseits um eine Achse drehbar, welche mit der Achse des Quarzfadens zusammenfiel. Durch diese Bewegungsmöglichkeit konnte während der Messungen dafür gesorgt werden, daß die Lage der Optik relativ zur Drehwaage unverändert blieb; dies war besonders bei Bestrahlung aus der Richtung II nötig, weil ja hier die Bewegung des Blättchens senkrecht zur Strahlrichtung erfolgt. Die Vorrichtung wurde mittels eines Hebels vom Beobachtungstische aus bedient, wobei die jeweils richtige Lage des Drehgestells auf der Skale durch Zusammenfallen eines zweiten Lichtzeigers mit dem vom Spiegel der Drehwaage kommenden zu erkennen war.

Messungen und Resultate. Die Drehwaage wurde nur im schwingenden Zustande beobachtet. Die Messung des durch die Bestrahlung hervorgerufenen Ausschlages erfolgte, wie üblich, in der Weise, daß die Ruhelagen bei bestrahltem und unbestrahltem Blättchen nacheinander jeweils aus mehreren Schwingungen ermittelt wurden. Während der Messung war die Konstanz der Strahlungsenergie durch dauernde Kontrolle der Stromstärke gewährleistet.

Um die Differenz der Ausschläge bei beiden Lampenstellungen möglichst genau feststellen zu können, war es natürlich wünschenswert, diese Differenz im Vergleich zu den Effekten selbst möglichst groß, d. h. die Radiometerkräfte möglichst klein zu machen, also Messungen beim kleinsten erreichbaren Gasdruck vorzunehmen. Um andererseits zu kontrollieren, ob die Radiometerkräfte tatsächlich bei beiden Strahlrichtungen gleich sind, waren Messungen bei hohem Druck nötig, d. h. solche, bei denen der Lichtdruck gegenüber dem Gesamteffekt verschwindet. Hierbei mußte die Strahlungsintensität entsprechend verringert werden, da die Ausschläge sonst über den Bereich der Skale hinausgegangen wären. So erschien es zweckmäßig, Meßreihen bei verschiedenen Gasdrucken und Lichtintensitäten durchzuführen; es mußte sich dann die Differenz der Effekte I und II bei konstanter Strahlungsenergie vom Druck unabhängig erweisen[1]).

Das verwendete Mac Leodsche Manometer hatte einen Meßbereich, der nach unten bis $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg reichte; die Größenordnung von 10^{-6} mm

[1]) Die Quecksilberdämpfe in der Apparatur wurden bei sämtlichen Messungen mit flüssiger Luft ausgefroren.

Hg konnte noch geschätzt, noch tiefere Drucke aus dem bekannten Hängenbleiben des Quecksilbers in der Kompressionskapillare erschlossen werden. Da also genaue Druckwerte in diesen Bereichen nicht abgelesen werden konnten, wurden, um den Effekt in beiden Lampenstellungen bei gleichem Gasdruck zu erhalten, beide Beobachtungen stets unmittelbar nacheinander ausgeführt. Da aber im Hochvakuum auch in verhältnismäßig kurzer Zeit kleine Änderungen des Druckes stattfinden können, wurden in der Regel nacheinander drei Messungen, abwechselnd in Stellung I und II, vorgenommen; so konnten eventuelle, von Druckschwankungen herrührende Fehler durch Interpolation vermieden werden.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 für drei verschiedene Strahlungsintensitäten, welche durch Angabe des Durchmessers der Lochblende sowie der Stromstärke charakterisiert sind, zusammengestellt. Angegeben sind am Mac Leod gemessener Druck, Größe des Ausschlages für beide Strahlrichtungen und deren Differenz in Skalenteilen. Die Angaben sind geordnet nach wachsendem Druck bzw. nach der Größe des

Tabelle 1. Blende: 7 mm, Strom: 33 Amp.

Druck	Effekt in Stellung I	Effekt in Stellung II	Differenz der Effekte I und II
mm Hanglänge: über 50	33,4 Skt.	12,2 Skt.	21,2 Skt.
	34,4	14,6	19,8
	36,5	15,0	21,5
	38,0	16,2	21,8
	38,5	17,3	21,2
	43,0	18,1	24,9
	43,4	18,6	24,8
10	61,4	39,6	21,8

Tabelle 2. Blende: 7 mm, Strom: 26 Amp.

Druck	Effekt in Stellung I	Effekt in Stellung II	Differenz der Effekte I und II
mm Hanglänge: über 50	14,2 Skt.	5,9 Skt.	8,3 Skt.
	16,2	6,4	9,8
	15,8	6,4	9,4
	16,5	6,4	10,1
	16,1	8,7	7,4
mm Hg: 10^{-6}	37,9	29,6	8,3
—	43,7	33,9	9,8
10^{-6}	60,2	51,6	8,6
10^{-6}	62,8	52,6	10,2
10^{-6}	64,5	54,4	10,1
—	69,7	61,0	8,7
—	73,5	63,3	10,2

Tabelle 3. Blende: 3 mm, Strom: 20 Amp.

Druck	Effekt in Stellung I	Effekt in Stellung II	Differenz der Effekte I und II
mm Hanglänge:	1,1 Skt.	— 0,2 Skt.	1,3 Skt.
über 50	2,8	0,5	2,3
	3,0	1,5	1,5
	4,0	1,8	2,2
mm Hg: $1 \cdot 10^{-5}$	19,0	17,8	1,2
$2 \cdot 10^{-5}$	46,3	44,5	1,8
$2 \cdot 10^{-5}$	55,1	58,7	— 3,6
$2 \cdot 10^{-5}$	54,9	58,8	— 3,9
$3 \cdot 10^{-5}$	61,5	61,2	0,3
$4 \cdot 10^{-5}$	62,6	61,4	1,2

Effektes II, welcher außerhalb des Meßbereiches des Mac Leod als Kriterium für den Druck genommen werden kann. (Absolute Druckwerte sind ohnehin nicht von Interesse.)

In Fig. 4 sind die Angaben der Tabellen graphisch wiedergegeben. Als Koordinaten sind hier die Effekte II bzw. I aufgetragen, so daß jeder Punkt

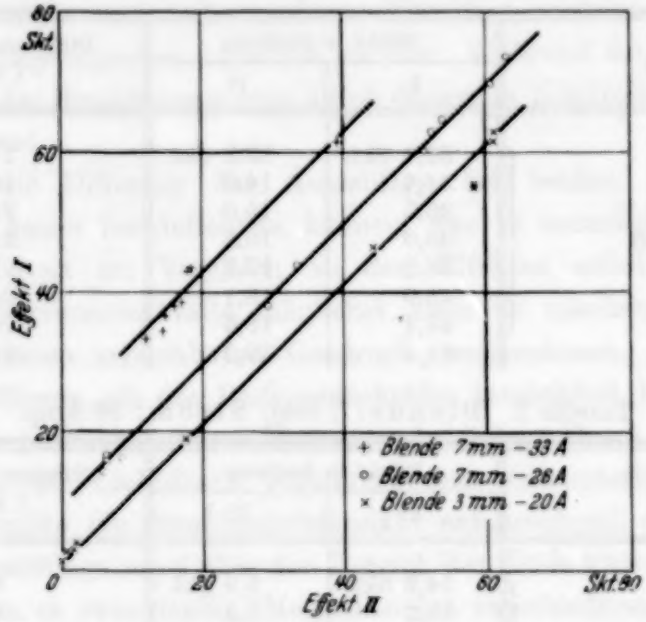


Fig. 4.

den Wert beider Effekte unter gleichen Versuchsbedingungen darstellt. Daß ihre Differenz tatsächlich vom Druck unabhängig ist, äußert sich darin, daß die zu gleicher Strahlungsenergie gehörigen Punkte mit guter Näherung auf Geraden liegen, die gegen die Koordinatenachsen unter 45° geneigt sind. Man sieht auch aus der bei der kleinsten Strahlungsintensität (d. i. bei

verschwindendem Lichtdruck) aufgenommenen Kurve, daß die Radiometerwirkung wirklich bei beiden Einstrahlungsrichtungen die gleiche ist.

Durch dieses Resultat ist das Vorhandensein des Strahlungsdruckes erwiesen.

Um auch die quantitative Übereinstimmung des gefundenen Effektes mit dem theoretischen Wert des Lichtdruckes prüfen zu können, müssen die absoluten Werte des Effektes und der Strahlungsenergie bekannt sein. Nach Tabelle 1 beträgt die Differenz der Ausschläge bei der größten der verwendeten Strahlungsintensitäten im Mittel 22,2 Skalenteile. Die Konstanten der Apparatur waren folgende:

Direktionskraft des Quarzfadens:	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$ dyn cm,
Länge des Hebelarmes:	1,05 cm,
Skalenabstand:	185 Skalenteile.

Aus diesen Daten folgt die auf den Flügel von der einfallenden Strahlung in der Strahlrichtung ausgeübte Kraft[1]) zu

$$p = 1{,}77 \cdot 10^{-5} \text{ dyn}.$$

Die Strahlungsenergie wurde im wesentlichen nach der von Lebedew[2]) angegebenen Methode durch Feststellung der zeitlichen Temperaturzu- bzw. -abnahme eines Kalorimeters bestimmt. Dieses bestand aus einem etwa 5 mm² großen, berußten Kupferscheibchen in Verbindung mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement und war zur Erhöhung der Empfindlichkeit ins Vakuum eingeschlossen. Die an der Scheibe angelöteten Zuleitungsdrähtchen waren so dünn, daß sie keinen merklichen Beitrag zur Wärmekapazität derselben lieferten; die zweite Lötstelle des Thermoelementes wurde im Wasserbad auf konstanter Temperatur gehalten. Als Meßinstrument diente ein Drehspulengalvanometer mit Fadenaufhängung.

Die Kurven in Fig. 5 zeigen den Anstieg der Temperatur bei Bestrahlung des Kalorimeters und den Rückgang derselben nach Abblendung des Lichtstrahls[3]). Die dabei verwendete Intensität ist dieselbe wie bei den in Ta-

[1]) Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ergibt sich aus den Beobachtungen jene Kraft, die von dem Strahlenbündel auf eine Fläche bei vollständiger Absorption ausgeübt würde. — [2]) P. Lebedew, a. a. O. — [3]) Die Angaben des Instruments bleiben allerdings wegen der Trägheit der Drehspule hinter dem tatsächlichen Gang der Temperatur zurück. Es läßt sich jedoch an Hand der Schwingungsgleichung der Spule für den vorliegenden Grenzfall aperiodischer Dämpfung zeigen, daß die Kurven dadurch nur parallel zur Zeitachse verschoben werden, wenn man von dem ersten, stärker zurückbleibenden Stück derselben absieht. Dabei ist nur die in vorliegendem Falle erfüllte Voraussetzung zu machen, daß die Temperatur eine Exponentialfunktion der Zeit ist und daß die Eigenschwingung des Instruments im Vergleich mit dieser rasch abklingt.

belle 1 enthaltenen Lichtdruckmessungen. Aus diesen Kurven ergibt sich die Summe der zu gleichen Temperaturwerten gehörigen sekundlichen Zu- und Abnahme der Temperatur zu 0,92 Skt./sec. Hierbei ist nach einer Eichung des Thermoelementes 1 Skt. = 2,7° C zu setzen.

Da das Auffangscheibchen wesentlich kleiner war als der Querschnitt des Strahlenbündels, dieses aber als hinlänglich homogen betrachtet werden konnte, so kann die Berechnung der Gesamtintensität in der Weise erfolgen,

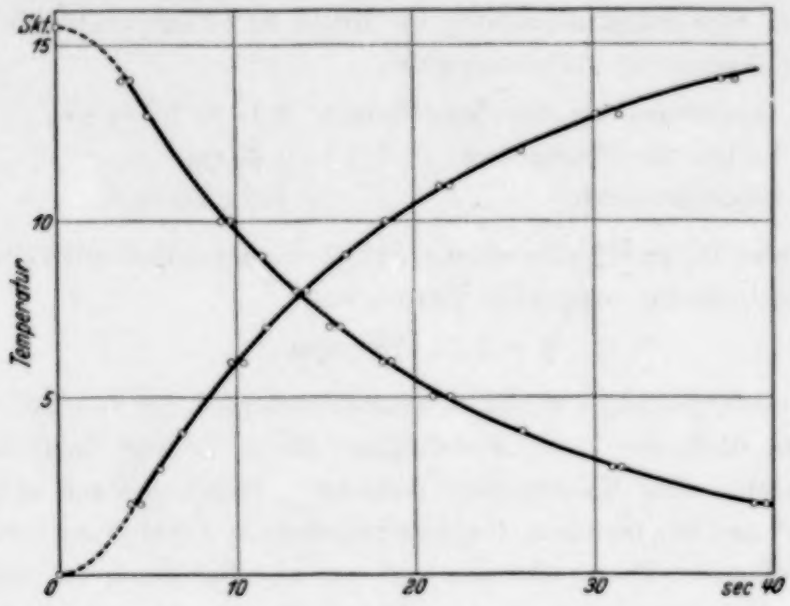


Fig. 5.

daß der Wasserwert des Kalorimeters auf den ganzen Querschnitt bezogen wird. Das Kupferblech, aus dem die Scheibe hergestellt war, wog, für die Flächeneinheit berechnet, 0,086 g/cm². Die spezifische Wärme des Kupfers ist 0,091 cal/° C · g, der Strahlquerschnitt betrug 0,59 cm². Eine Scheibe dieser Größe hätte mithin eine Wärmekapazität von $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ cal/° C. Hieraus ergibt sich, zusammen mit obigem Wert für die sekundliche Temperaturänderung, die Energieaufnahme einer solchen Scheibe zu $4{,}8 \cdot 10^5$ erg pro sec. Setzt man noch für das Absorptionsvermögen der berußten Fläche 95% (siehe Kohlrausch), so erhält man für die gesamte Strahlungsenergie den Wert

$$E = 5{,}1 \cdot 10^5 \text{ erg/sec.}$$

Aus obigen Angaben für p und E resultiert

$$\frac{p\,c}{E} = 1{,}04,$$

worin c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die von der Theorie geforderte Gleichung

$$p = \frac{E}{c}$$

ist also mit guter Näherung erfüllt.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß bei obigen quantitativen Untersuchungen keineswegs eine möglichst große Meßgenauigkeit angestrebt wurde; vielmehr handelte es sich dem Verfasser in erster Linie um die qualitative Feststellung des Lichtdruckes. Es sollte nur zum Schluß näherungsweise geprüft werden, ob der gefundene Effekt mit der Theorie im Einklang steht. Aus diesem Grunde muß auch von einer Angabe der Meßgenauigkeit abgesehen werden.

Wien, III. Physikal. Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Dielektrische Verluste in elektrolytischen Sperrschichten bei extremen Feldstärken bis 10^7 Volt/cm.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1935.)

Der Verlustwinkel tg δ der dielektrischen Verluste ist bei Al_2O_3 und der Frequenz 50 im Durchschnitt von der Größenordnung 0,02, bei Ta_2O_5 0,075. Es wurde untersucht, wie tg δ von der Meßdauer, der Formierungsspannung, der Wechselfeldstärke, der Gleichfeldstärke, der Formierungsdauer, der Alterung und der Frequenz abhängt.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt das Ziel, den dielektrischen Verlusten in den elektrolytisch auf Al und Ta gebildeten Sperrschichten nachzuspüren, die nach der Art ihrer Herstellung außerordentlich homogen sind und außerdem Feldstärken anzuwenden gestatten, wie sie in anderen Materialien nicht im entferntesten erreicht werden können. Sie sind hier um mehr als eine Zehnerpotenz größer.

Welche Vorsichtsmaßregeln angewandt werden müssen, um auf den Ventilmetallen vollkommen einwandfreie Oxydschichten herzustellen, ist

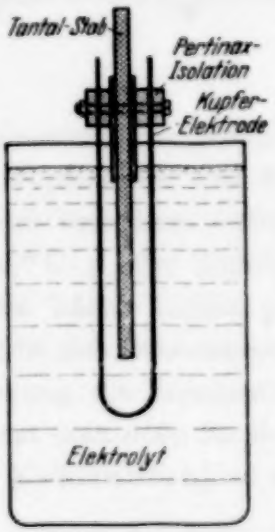


Fig. 1. Abbildung des Versuchsgefäßes.

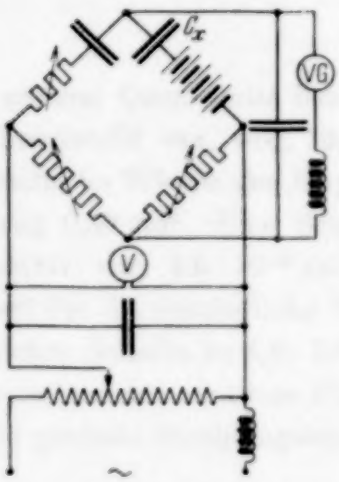


Fig. 2. Schaltung der Meßanordnung.

in früheren Veröffentlichungen genügend beschrieben, so daß hier darauf verwiesen werden kann. Werden diese Bedingungen nicht inngehalten, so ergeben sich undefinierte, um ein Vielfaches größere Verluste.

Da es sich um die Ermittlung der Verluste in den Oxydschichten handelt, und diesen der Strom durch den Elektrolyten hindurch zugeführt wird, müssen die Verluste durch Ohmschen Widerstand dieses Elektrolyten nicht nur möglichst klein, sondern auch bekannt sein und von den gemessenen Verlusten abgezogen werden. Es wurde deshalb die in Fig. 1 dargestellte Zellenform gewählt, bei der diese Verluste nicht nur klein sind, sondern sich genügend genau berechnen lassen.

Die Messung der dielektrischen Verluste wurde in der Brückenanordnung der Fig. 2 durchgeführt. Untersucht wurden die Verluste in Al_2O_3 und Ta_2O_5 im allgemeinen bei der Frequenz 50.

1. Einfluß der Meßdauer. Folgendermaßen wurde verfahren: Nachdem die Zelle die gewünschte Zeit an konstanter Formierungsspannung gelegen

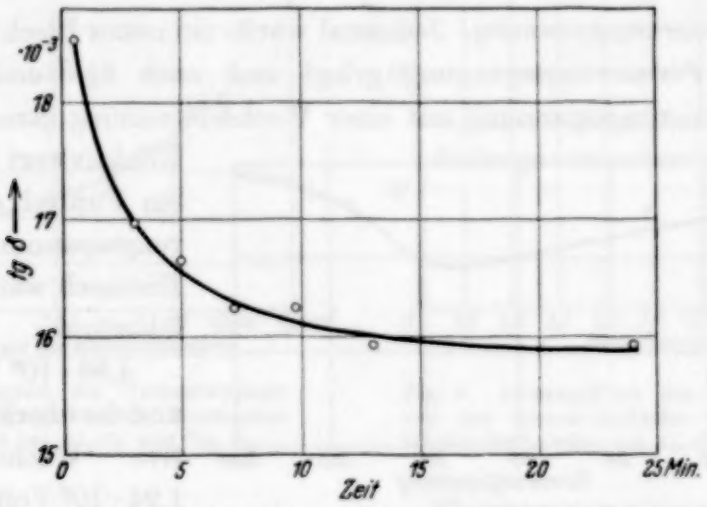


Fig. 3. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Meßdauer bei Al_2O_3.

hatte, wurde sie zur Messung an eine niedrigere Gleichspannung gelegt, der eine Wechselspannung überlagert war, die nie so groß gewählt wurde, daß sich die Polarität an der Oxydschicht umkehrte, so daß die Gesamtspannung stets eine reine pulsierende Gleichspannung war.

Zunächst wurde untersucht, wie sich die dielektrischen Verluste infolge des Umschaltens von der vollen Formierungsspannung auf die pulsierende Gleichspannung ändern. Dabei ergab sich eigentümlicherweise, daß die dielektrischen Verluste bei Al selbst dann mit der Zeit nach der Umschaltung abnahmen, wenn die Scheitelwerte der pulsierenden Gleichspannung praktisch gleich der Formierungsspannung waren. Hiermit steht im Zusammenhang, daß nach früheren Versuchen von uns[1]) die Strömung in Al_2O_3 raumladungsbedingt ist. Wird eine an einer Formierungsspannung

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

liegende Schicht abgeschaltet, einen Augenblick kurzgeschlossen und dann durch ein Amperemeter geschlossen, so fließt bis zu 30 Minuten und mehr ein zeitlich abnehmender Entladungsstrom, der durch aus der Schicht herauskommende Ladungen gespeist wird. Diese und etwa nach dem Umschalten noch in der Schicht befindliche Ladungen sind anscheinend die Ursache dafür, daß die Verluste bei Al und etwa nach dem Umschalten am größten sind und mit der Dauer der Messung abnehmen. Bei Ta_2O_5 scheint die Strömung nicht raumladungs-, sondern emissionsbedingt zu sein. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde deshalb bei Al stets diese Kurve aufgenommen und auf die Umschaltzeit Null extrapoliert. Bei Ta dagegen ergab sich keinerlei störende Abhängigkeit von der Dauer der Messung nach der Umschaltung.

2. Formierungsspannung. Jedesmal wurde ein neues Blech (Al) an eine bestimmte Formierungsspannung gelegt und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden bei der halben Formierungsspannung mit einer Wechselspannung gemessen, deren Effektivwert an der Zelle ein Fünftel der Formierungsspannung betrug. Hiernach war die Gleichfeldstärke

$4{,}86 \cdot 10^6$ Volt/cm

und die überlagerte effektive Wechselfeldstärke $1{,}94 \cdot 10^6$ Volt/cm. Fig. 4 zeigt die Ergebnisse für Al.

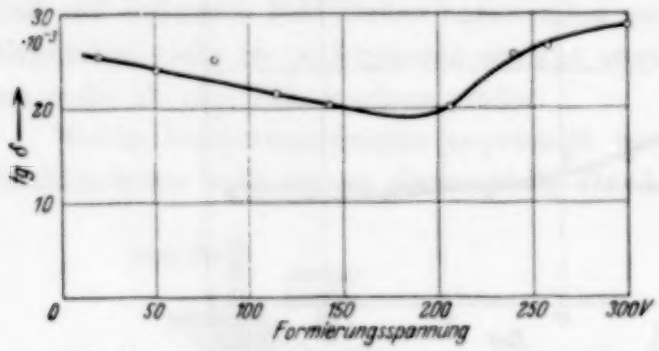


Fig. 4. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Formierungsspannung bei Al_2O_3.

Bei Ta streuten die Werte trotz aller Bemühungen so sehr, daß sich ihre Mitteilung nicht lohnt.

3. Einfluß der Wechselfeldstärke bei konstanter Gleichfeldstärke. Die konstante Gleichfeldstärke war $5{,}06 \cdot 10^6$ Volt/cm. Fig. 5 zeigt die Ergebnisse.

Hiernach steigt $\operatorname{tg}\delta$ beschleunigt mit der Wechselfeldstärke bei konstanter Gleichfeldstärke an. In Al_2O_3 sind die Verluste nur ein Viertel bis ein Drittel von denen in Ta_2O_5. Überhaupt sind die Verluste erstaunlich gering. Trotz der enormen Feldstärke ist $\operatorname{tg}\delta$ bei Al etwa von gleicher Größe wie bei Guttapercha oder paraffingetränktem Papier[1]).

[1]) H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Berlin, Verlag J. Springer, 1924. S. 33.

4. Einfluß der Gleichfeldstärke bei konstanter Wechselfeldstärke. Fig. 6 zeigt die Ergebnisse. Seltsamerweise verhalten sich hier Ta und Al entgegengesetzt. Bei Ta nimmt tg δ mit zunehmender Gleichfeldstärke ab. Bei Al ist er zunächst von der Gleichfeldstärke unabhängig, um dann bei Annäherung an die kritische Feldstärke schroff anzusteigen.

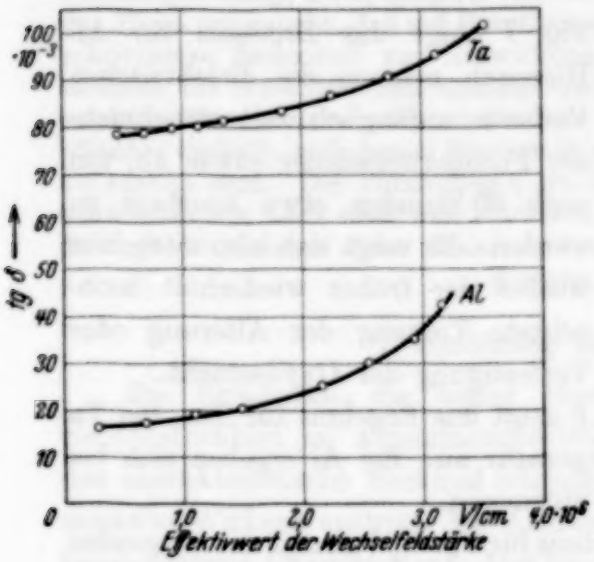


Fig. 5. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Wechselfeldstärke bei konstanter Gleichfeldstärke bei Al_2O_3 und Ta_2O_5.

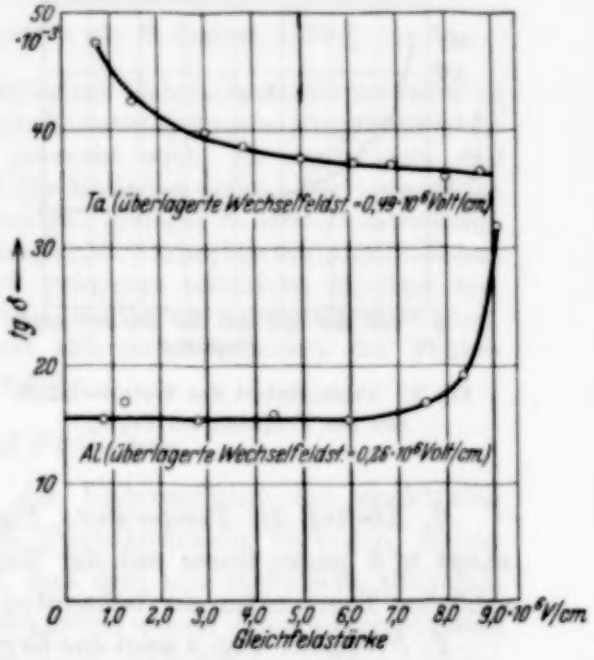


Fig. 6. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Gleichfeldstärke bei konstanter Wechselfeldstärke bei Al_2O_3 und Ta_2O_5.

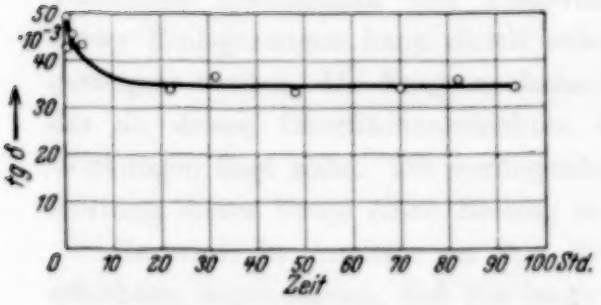


Fig. 7. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Formierungsdauer bei Al_2O_3.

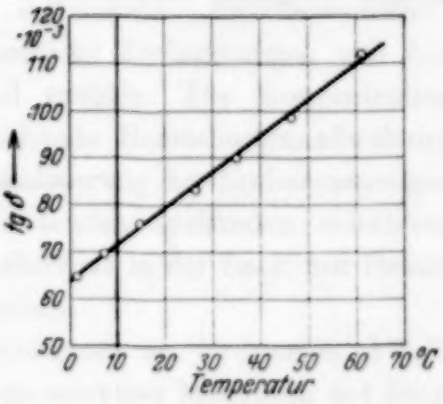


Fig. 8. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Temperatur Ta_2O_5.

Beides steht im schroffen Gegensatz zum Verhalten der Leitfähigkeit, wenn man aus der Stromspannungsabhängigkeit der Schichten den Begriff der „Leitfähigkeit" konstruieren will. In beiden Schichten nimmt diese

„Leitfähigkeit" stark beschleunigt mit der Feldstärke zu. Daß sich tg δ völlig anders verhält als diese „Leitfähigkeit", deutet darauf hin, daß es sich bei der Stromspannungsabhängigkeit nicht um eine Leitfähigkeit im gewöhnlichen Sinne handelt, sondern daß der Begriff der Leitfähigkeit hier ebenso verfehlt ist wie etwa bei dem anomalen Kathodenfall der Glimmentladung.

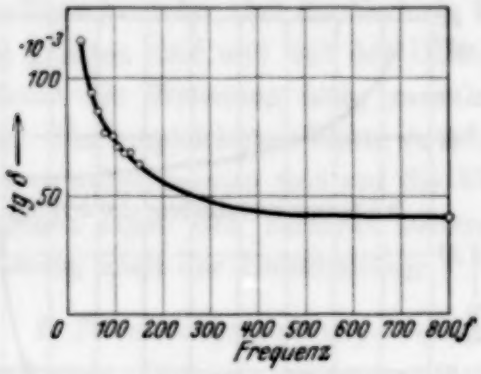


Fig. 9. Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Frequenz bei Ta_2O_5.

5. Einfluß der Formiernugsdauer. Fig. 7 zeigt das Ergebnis für Al. Hiernach nehmen die dielektrischen Verluste anfänglich mit zunehmender Formierungsdauer etwas ab, um nach 30 Stunden etwa konstant zu werden. Es zeigt sich also auch hier wieder der früher wiederholt beobachtete Vorgang der Alterung oder Verfestigung der Oxydschicht.

6. Einfluß der Temperatur. Fig. 8 zeigt das Ergebnis für Ta. Bei Ta steigt tg δ genau linear mit der Temperatur an. Bei Al ergeben sich bei erhöhter Temperatur die bekannten Störungen.

7. Frequenz. Fig. 9 zeigt das Ergebnis für Ta. tg δ nimmt mit steigender Frequenz verzögert ab, als ob ein Maximum des tg δ bei sehr niedriger Frequenz liegt. Es war jedoch nicht möglich, experimentell bis zu derartig geringer Frequenz vorzudringen.

Versuche zur Klärung der spektralen lichtelektrischen Mehrfachselektivität an verschiedenen Oberflächenschichten.

Von **W. Kluge** in Berlin (AEG).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1935.)

Die Erscheinung der spektralen lichtelektrischen Mehrfachselektivität wird in der Weise untersucht, daß auf Oberflächen bekannter spektraler Empfindlichkeit schrittweise Sauerstoff zur Einwirkung gebracht wird. Es ergibt sich, daß dadurch die Austrittsarbeit ansteigt und die Emission sinkt. Das langwellige selektive Maximum verschwindet bereits bei sehr geringer Sauerstoffeinwirkung, offenbar deshalb, weil dessen Zentren in *oberflächlich* adsorbierten Alkaliteilchen zu suchen sind. Die kurzwelligen im UV gelegenen selektiven Maxima verschwinden erst nach einer weit stärkeren bzw. häufigeren Sauerstoffeinwirkung. Die spektrale Lage dieser Maxima ändert sich dabei innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

1. Einleitung und Zielsetzung.

Die Ergebnisse, die bisher über die Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit an zusammengesetzten Photokathoden vorliegen, haben das charakteristische Merkmal erbracht, daß dort eine mehrfache spektrale selektive Wirkung auftritt. Die Ausbeutekurven weisen einen ausgesprochen bandenartigen Charakter auf. Der Nachweis dieses Befundes gelingt z. B. an den Photokathoden vom Schichtentypus T—M_2O—M[1]). In diesem behelfsmäßigen Schema bedeuten T ein Trägermetall, M ein Alkalimetall und M_2O das entsprechende Alkalimetalloxyd als sogenannte „Zwischenschicht". Es ist sichergestellt, daß diese Zwischenschicht Einlagerungen von fein verteiltem Alkalimetall und Trägermetall enthält. Die Konzentration dieser Einlagerungen kann durch entsprechende Herstellungsmaßnahmen gesteigert werden. Die Frage nach der Lokalisierung der Emissionszentren der an diesen Oberflächenschichten auftretenden spektralen selektiven Wirkungen liegt nahe. Die vorliegende Arbeit ist in der Lage, zur Beantwortung dieser Frage einen Beitrag zu liefern.

Es wird, in Analogie zu den Erkenntnissen an hydrierten Alkalischichten, angenommen, daß das langwellige selektive Maximum auf oberflächlich adsorbiertes Alkalimetall zurückzuführen ist, welches optisch selektiv absorbiert[2]). In dieser Auffassung müssen die Zentren des langwelligen Maximums bei der Kathode Ag—Cs_2O—Cs in der oberflächlich

[1]) W. Kluge, ZS. f. Phys. **95**, 734, 1935. — [2]) Vgl. hierzu R. Fleischmann, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-naturw. Klasse, 1931, S. 20.

adsorbierten Cs-Schicht zu suchen sein. Die Beseitigung dieser adsorbierten Schicht müßte also das langwellige Maximum zum Verschwinden bringen. Eine einfache Methode zur Entfernung der adsorbierten Schicht wurde nun darin gefunden, daß man auf die fertige Kathode schrittweise Sauerstoff einwirken läßt und damit die adsorbierte Cs-Schicht entsprechend in die Zwischenschicht überführt. Parallel dazu läßt sich die durch die Sauerstoffeinwirkung mögliche Veränderung in Lage und Höhe der kurzwelligen Maxima verfolgen. Es wurde vermutet, hieraus die Grundlagen zu einer Deutung der kurzwelligen spektralen Maxima zu gewinnen.

2. *Versuchsausführung und Ergebnisse.*

a) Untersuchungen an der Photokathode Ag—Cs_2O—Cs. Den Ausgangspunkt bildete die Messung der spektralen Empfindlichkeitskurve, die im

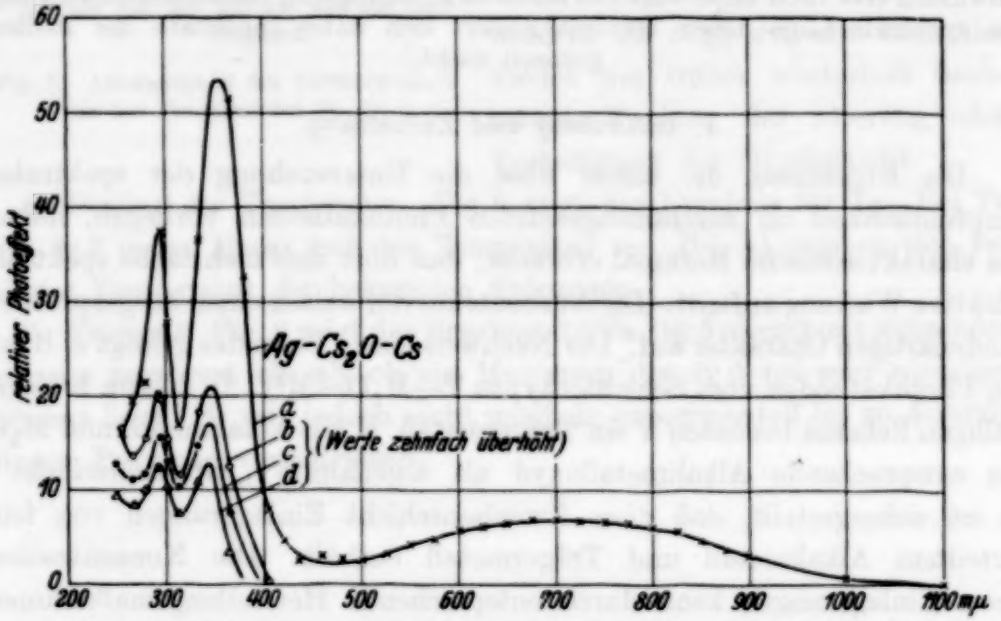


Fig. 1. Veränderung der spektralen Empfindlichkeitskurve einer Photokathode Ag—Cs_2O—Cs (Kurve *a*) durch stufenweise Einwirkung von Sauerstoff: Kurven *b*, *c*, *d*.

einzelnen den bekannten charakteristischen Verlauf zeigt. Bei der Herstellung der Kathode stand die Erzielung eines bei extrem langen Lichtwellen gelegenen Maximums nicht im Vordergrunde. In diesem Falle liegt es bei 700 mμ. Es streut in bekannter Weise und kann, vorzugsweise an technischen Photozellen, bis zur Wellenlänge 850 mμ vorgeschoben werden[1]). Die kurzwelligen Maxima liegen bei 350 bzw. 290 mμ (Fig. 1, Kurve *a*). Nunmehr wurde in die Zelle spektralreiner Sauerstoff eingelassen. Der Druck von 0,032 mm Hg-Säule wurde sofort nach Einlaß gemessen. Die

[1]) Vgl. W. Kluge, ZS. f. techn. Phys. **16**, 184, 1935, Fig. 4.

absolute Höhe des Druckes ist in Vorversuchen festgelegt worden, jedoch bis zu einem gewissen Grade willkürlich bemessen. Nach einer Einwirkungsdauer von 2 Minuten wurde der restliche Sauerstoff wieder abgepumpt. Die Messung der spektralen Empfindlichkeit der so behandelten Oberfläche ergab die Kurve *b*. Die eingelassene Menge und Einwirkungsdauer des Sauerstoffes hat ausgereicht, um einen Photoeffekt bei Wellenlängen, die größer als 460 mμ sind, mit der gewählten Meßanordnung unmeßbar zu machen. Diese Wellenlänge soll als relative rote Grenze bezeichnet werden. Von Wichtigkeit ist, daß sich die spektrale Lage der beiden kurzwelligen Maxima nicht merklich verändert hat. Die Emission ist jedoch etwa auf $^1/_{20}$ des Ausgangswertes gesunken. Hierauf wurde erneut Sauerstoff von 0,033 mg Hg eingelassen und 3 Minuten lang zur Einwirkung in der Zelle belassen. Nach Abpumpen des restlichen Sauerstoffs wurde wiederum die spektrale Verteilung gemessen (Kurve *c*). Es ergab sich ein ähnlicher Verlauf wie bei der Kurve *b*. Der weitere Abfall der Emission vollzog sich jetzt in weit geringerem Ausmaß. Das ist verständlich, denn es ist anzunehmen, daß die unmittelbare Oberfläche bereits beim ersten Sauerstoffeinlaß oxydiert worden ist und damit bereits entscheidend verändert wurde. Die Einwirkung des Sauerstoffs wurde nun in analoger Weise noch zweimal wiederholt, wobei der Sauerstoff mit 0,030 mm Hg-Säule je 3 Minuten lang in der Zelle belassen wurde. Die entsprechend erhaltenen spektralen Kurven sinken immer weiter ab bei gleichzeitiger Verlagerung der relativen roten Grenze nach kürzeren Lichtwellen. Der Übersichtlichkeit halber ist von diesen beiden Kurven nur die letzte eingezeichnet (Kurve *d*). Es ist anzunehmen, daß bei fortgesetzter Einwirkung des Sauerstoffs die Maxima weiter absinken und sich schließlich der Messung entziehen. Die relativ rote Grenze wird dann offenbar außerhalb des hier zugänglichen Spektralbereiches im UV liegen. Die spektrale Lage der kurzwelligen Maxima bleibt jedoch grundsätzlich erhalten. Dies haben wir als wesentliches Ergebnis des angestellten Versuches zu buchen.

Der eben beschriebene Versuch wurde an einer zweiten Zelle wiederholt. Dabei wurde wieder von einer fertigen Kathode mit einer vollständigen spektralen Verteilung ausgegangen (Fig. 2, Kurve *a*). Die Einwirkung von Sauerstoff sehr geringen Druckes, dessen Messung wegen seiner Kleinheit und anfänglichen Veränderungstendenz in der gegebenen Zeitspanne nicht vorgenommen wurde, ließ die langwellige Wirkung stark zurücktreten (Kurve *b*). Die erhaltene spektrale Verteilung ähnelt zwischen 330 und 800 mμ, bis auf die geringe Erhebung bei 500 mμ, einer von Koller[1])

[1]) L. R. Koller, Phys. Rev. **36**, 1639, 1930.

früher angegebenen. Aus dem Vergleich der Kurven *a* und *b* ergibt sich, daß bei *b* die Elektronenemission unter näherungsweiser Erhaltung der roten Grenze am langwelligen Maximum bei 680 mμ um 90% abgesunken ist, während sie beim ersten kurzwelligen Maximum nur um ~20% zurückgegangen ist. Dort hat sich die spektrale Lage der Maxima nicht geändert.

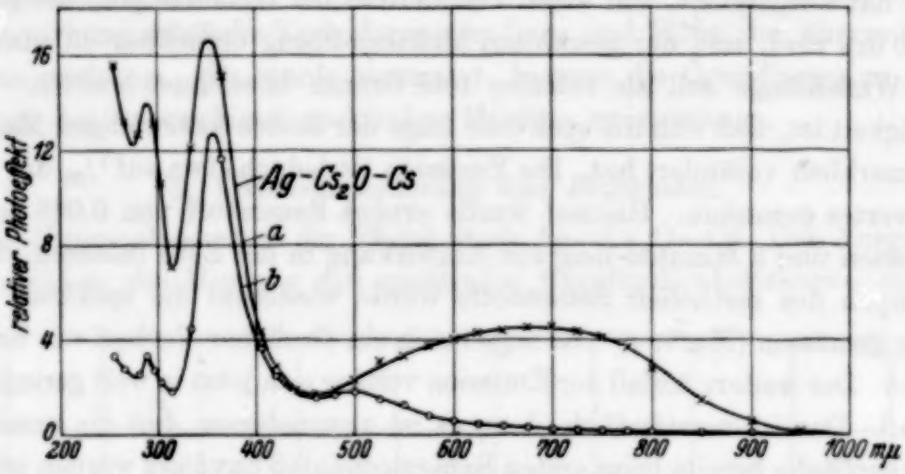


Fig. 2. Veränderung der spektralen Empfindlichkeitskurve einer Photokathode Ag—Cs_2 O—Cs (Kurve *a*) unter näherungsweiser Erhaltung der relativen roten Grenze bei entsprechend geringer Sauerstoffeinwirkung.

Die kleine bei 500 mμ verbliebene Erhebung findet zunächst keine Erklärung. Es könnte vermutet werden, daß bei der Sauerstoffeinwirkung das langwellige Maximum zwar absinkt, aber gleichzeitig auch nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Hier müßten noch entsprechende Messungen vorgenommen werden.

b) Versuche an der Photokathode Cu—Cs_2O—Cs. Es wurde wieder ausgegangen von der bekannten charakteristischen Verteilung (Fig. 3, Kurve *a*). Diese besitzt ein langwelliges Maximum bei 650 mμ und zwei kurzwellige Maxima bei 370 bzw. 300 mμ, wovon das erste, wie schon früher[1]) beobachtet wurde, recht schwach ausgeprägt ist. Die Einwirkung eines Sauerstoffdruckes von 0,67 mm *) über 2 Minuten führte zur Kurve *b*. Der Photoeffekt wird hier erst bei ~370 mμ meßbar. Infolgedessen tritt auch das erste kurzwellige Maximum nicht mehr in Erscheinung. Das zweite bleibt hingegen erhalten. Es hat sich etwas nach kurzen Wellen verlagert. Die Emission hat sich hier nur um ~50% verringert, also viel weniger als bei der ersten Zelle mit Silberunterlage. Die Einwirkung von Sauerstoff wurde noch zweimal wiederholt, und zwar bei 0,04 und 0,03 mm Druck für je 2 Minuten

[1]) W. Kluge, a. a. O. — *) Die Höhe des Druckes ist hier, wie auch bei den anderen Versuchen, bis zu einem gewissen Grade willkürlich gewählt.

Dauer. Die Messung erfolgte, wie immer, nachdem das Hochvakuum wiederhergestellt war. Es ergaben sich dann die Kurven *c* bzw. *d*. Das zweite

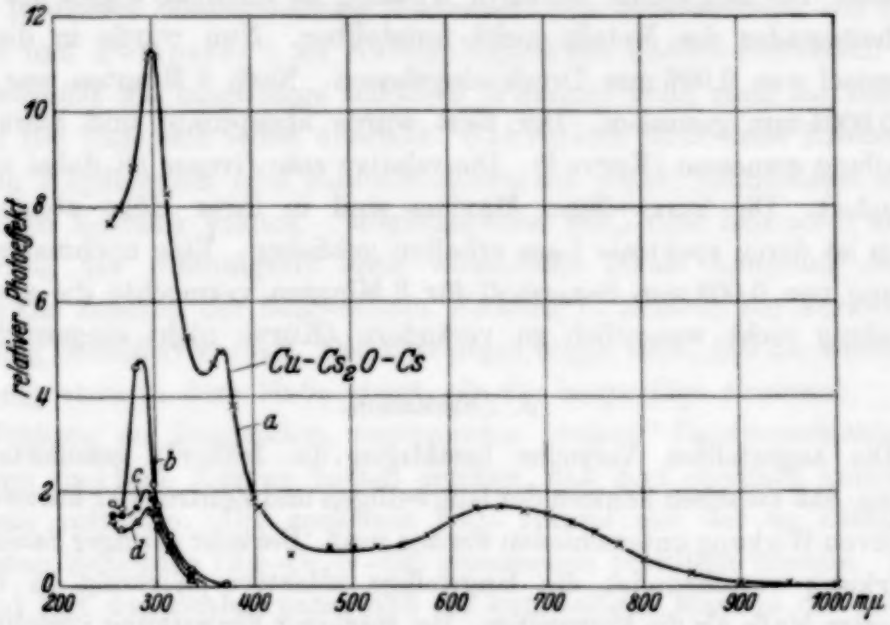


Fig. 3. Veränderung der spektralen Empfindlichkeitskurve einer Photokathode Cu—Cs_2 O—Cs (Kurve *a*) durch stufenweise Einwirkung von Sauerstoff: Kurven *b*, *c*, *d*.

kurzwellige Maximum ist immer erhalten geblieben. Auch hier steht ein Verschwinden des Effektes zu erwarten, wenn man die Sauerstoffeinwirkung genügend lange fortsetzt.

c) Versuche an einer kompakten Caesiumschicht. Die oben beschriebenen Versuche führten zu der Fragestellung, wie sich kompaktes Caesium verhält, wenn man es in analoger Weise mit Sauerstoff behandelt. Hierzu wurde eine Zelle benutzt, die eigens für die lichtelektrische Untersuchung des leichtflüchtigen Caesiums konstruiert und schon früher benutzt wurde. Derjenige Teil der Zelle, der die Kathode trägt, wurde für die gesamte Dauer des Versuchs auf eine Temperatur von —70° C gebracht. An der kompakten Caesiumschicht wurde

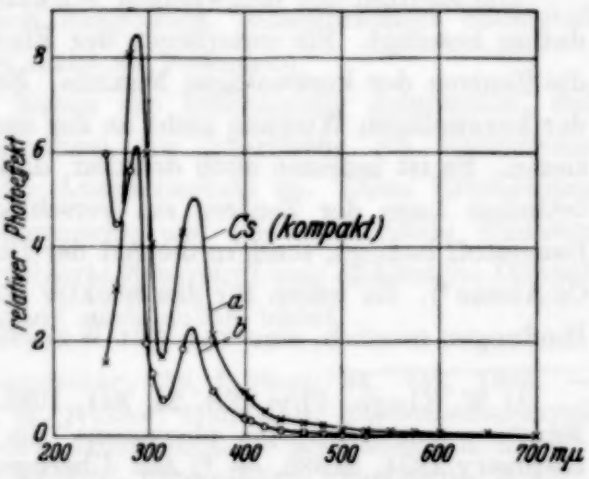


Fig. 4. Veränderung der spektralen Empfindlichkeitskurve einer kompakten Caesiumschicht (Kurve *a*) durch Einwirkung von Sauerstoff (Kurve *b*).

eine Verteilung gemessen (Fig. 4, Kurve *a*), die mit früheren Messungen des Verfassers in Übereinstimmung steht. Im Sichtbaren ist der Effekt recht schwach. Die langwellige selektive Wirkung ist offenbar wegen des hohen Reinheitsgrades des Metalls nicht feststellbar. Nun wurde in die Zelle Sauerstoff von 0,002 mm Druck eingelassen. Nach 3 Minuten war dieser auf 0,0001 mm gesunken. Der Rest wurde abgepumpt und hierauf die Verteilung gemessen (Kurve *b*). Die relative rote Grenze ist dabei zurückgewandert. Die kurzwelligen Maxima sind in ihrer Höhe abgesunken, jedoch ist deren spektrale Lage erhalten geblieben. Eine nochmalige Einwirkung von 0,002 mm Sauerstoff für 3 Minuten vermochte die spektrale Verteilung nicht wesentlich zu verändern (Kurve nicht eingezeichnet!).

3. Diskussion.

Die angestellten Versuche bestätigen die früher[1]) geäußerte Auffassung, daß zwischen Zentren der langwelligen und Zentren der kurzwelligen selektiven Wirkung unterschieden werden muß. Bei sehr geringer Sauerstoffeinwirkung verschwindet die langwellige selektive Wirkung in unweit stärkerem Maße als die kurzwellige. Bei stärkerer Einwirkung verschwindet das langwellige Maximum vollständig, die kurzwelligen bleiben erhalten (Fig. 2). Die stufenweise Einwirkung von Sauerstoff setzt dabei die Emission schrittweise herab, während die relative rote Grenze entsprechend zurückwandert. Es steht zu erwarten, daß bei genügend hohem Druck oder genügend langer Einwirkungsdauer sich auch die kurzwelligen Maxima der Messung entziehen. Versuche der letztgenannten Art, die diesen Befund bestätigen, sind neuerdings von de Boer[2]) mitgeteilt worden.

Die Zentren der langwelligen Wirkung werden zuerst durch die Oxydation beseitigt. Sie unterliegen der Einwirkung des Sauerstoffs eher als die Zentren der kurzwelligen Maxima. Es liegt nahe, deshalb die Zentren der kurzwelligen Wirkung nicht an der unmittelbaren Oberfläche zu lokalisieren. Es ist indessen auch denkbar, daß nicht die Verschiedenheit in der örtlichen Lage der Zentren ein verschiedenes Verhalten gegenüber dem Sauerstoff bedingt, sondern die Art der Bindung der als Zentren wirkenden Cs-Atome[3]). Es wären für das selektiv wirkende Cs-Atom zwei Arten von Bindungen möglich, eine van der Waalssche, die zu den Zentren der lan-

---

[1]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 844, 1935. — [2]) J. H. de Boer, „Electron Emission and Adsorption phenomena" in The Cambridge series of physical chemistry 1934, S. 328. — [3]) Auf Überlegungen der letztgenannten Art hat mich Herr Wolfram Uhlmann aufmerksam gemacht. Sie sind aus dem Studium einer Arbeit von de Boer, Custers und Dippel (Physica **1**, 935, Okt.—Nov. 1934) hergeleitet.

welligen Wirkung führt, und eine hiervon grundsätzlich abweichende Bindung, die die Zentren der kurzwelligen selektiven Wirkung entstehen läßt. In diesem Zusammenhang interessiert eine Untersuchung von Suhrmann und Dempster[1]) an Kalium-Naphthalin-Kalium-Schichten. Dort verschwindet die langwellige selektive Wirkung, wenn man die Zelle ungefähr 100 Tage sich selbst überläßt. Suhrmann führt diese Erscheinung auf ein Wegdampfen oder Eindiffundieren des außen befindlichen atomar verteilten Kaliums zurück. Möglicherweise kann man hier auch an eine Änderung der Bindungsart ohne wesentliche lokale Änderung denken, indem die Zentren der langwelligen Wirkung in Zentren der kurzwelligen Wirkung überführt werden. Die Messungen zeigen auch, daß die kurzwellige Wirkung etwa in dem Maße steigt, als die langwellige abnimmt.

Frühere an kompakten, sogenannten „reinen" Caesiumschichten gemessene spektrale Kurven hatten ergeben, daß dort ebenfalls kurzwellige Maxima auftreten. Die spektrale Lage stimmt mit der an zusammengesetzten Schichten (Ag–Cs_2O–Cs) gemessenen praktisch überein. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß die kurzwelligen Maxima des „reinen" kompakten Caesiums auf spurenweise Einwirkung des Sauerstoffs zurückführbar wären. Offenbar ist es dann nicht möglich, kompakte Caesiumschichten während bzw. nach der Herstellung völlig dem Einfluß von Sauerstoff zu entziehen. In Fig. 4a war die Empfindlichkeit einer kompakten Caesiumschicht angegeben. Ein langwelliges Maximum, das in der bis jetzt vorhandenen Literatur immer angegeben wird, konnte nicht beobachtet werden. Dies deutet in Analogie zu den Erkenntnissen an den anderen Alkalimetallen auf weitgehende Wasserstoffreiheit des Metalles. Die kurzwelligen Maxima sind im Gegensatz dazu deutlich ausgeprägt. Eingebrachter Sauerstoff vermochte deren spektrale Lage nicht zu verändern.

Die mitgeteilten Versuche haben die Erscheinung gemeinsam, daß mit zunehmender Sauerstoffaufnahme der Oberfläche die Elektronenemission sinkt. Dabei nimmt die Austrittsarbeit zu. Diese Erscheinung findet die bekannte für die thermische und photoelektrische Emission gültige Erklärung[2]), daß der adsorbierte Sauerstoff eine elektrische Doppelschicht mit der negativen Belegung nach außen bildet.

---

[1]) R. Suhrmann u. D. Dempster, ZS. f. Phys. **94**, 742, 1935. — [2]) W. Schottky, H. Simon u. H. Rothe, Handb. d. Experimentalphysik XIII, S. 204–210, 1928; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 54ff., 1928; A. L. Hughes u. L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena, S. 48ff., 1932.

Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen“ [1]).

Von **Frank Matossi** in Breslau.

(Eingegangen am 20. Juli 1935.)

Bei der numerischen Auswertung der in der angeführten Arbeit abgeleiteten Formeln hat sich für den Fall des Quarzes ein Rechenfehler eingeschlichen, auf den mich die Herren Leontowitsch und Mandelstam liebenswürdigerweise aufmerksam machten. Die letzten vier Zeilen der Tabelle 2 für Quarz sind wie folgt zu berichtigen:

Fall	J	ϱ unpol.	ϱ $E_z^0 = 0$	ϱ $E_y^0 = 0$
2 a	74	0,201	1,53	0,111
2 b	99	0,272	1,70	0,122
3 a	99	0,192	0,690	0,104
3 b	74	0,154	0,935	0,069

Für Δ_2 auf S. 456 erhält man dann 0,740 statt 0,670, während die Beobachtung (vgl. Tabelle 6) 0,837 ergab. Der Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung fällt also jetzt noch günstiger aus, als es damals erschien. Die theoretischen Werte von Tabelle 6 sind entsprechend zu korrigieren.

Für das Verhältnis der Streuintensitäten in NaCl und SiO_2 ergibt sich jetzt 0,76 statt 0,46. Die russischen Autoren erhalten experimentell 0,69.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) ZS. f. Phys. **92**, 425, 1934.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Über die Spektren von van der Waals-Molekülen.

Von **W. Finkelnburg** in Karlsruhe.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1935.)

Es werden die Eigenschaften von van der Waals-Molekülen und die allgemeinen Regeln der Deutung ihrer Spektren auf Grund der Ergebnisse der Theorie besprochen. Dabei werden die Punkte hervorgehoben, in denen v. d. W.-Moleküle in ihrem Verhalten von dem valenzmäßig gebundener Moleküle abweichen. Die verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten in angeregten v. d. W.-Molekülen werden besprochen und einige Eigenschaften der bei Kombination der verschiedenen Potentialkurven zu erwartenden Spektren abgeleitet. Im Zusammenhang mit der Frage der Übergangswahrscheinlichkeiten werden Einzelheiten der Anwendung des Franck-Condon-Prinzips auf v. d. W.-Moleküle behandelt. Zum Schluß wird die linienhafte Resonanzfluoreszenz von v. d. W.-Molekülen und die Frage angeregter v. d. W.-Zustände in Flüssigkeiten kurz erörtert.

Durch eine ganze Anzahl von Untersuchungen in den letzten Jahren ist unsere Kenntnis der v. d. W.-Moleküle oder Polarisationsmoleküle[1]) soweit gefördert worden, daß man sich über die Deutung der Spektren dieser locker gebundenen „unechten" Moleküle in großen Zügen im klaren ist. Neben den Untersuchungen über die Spektren der Quecksilber-Edelgasmoleküle[2]), der unechten Alkalimoleküle[3]) sowie die der Reihe Hg_2[4]), Cd_2 und Zn_2, deren zweites in der anschließenden Mitteilung ausführlicher behandelt werden soll, haben in letzter Zeit noch die Arbeiten über das erste genauer untersuchte mehratomige v. d. W.-Molekül, das aus zwei O_2-Molekülen bestehende $O_4 = (O_2)_2$ interessante Beiträge geliefert[5]).

---

[1]) Statt der zu engen und theoretisch nicht ganz einwandfreien Bezeichnung „Polarisationsmolekül", die Verfasser früher auch angewandt hat, scheint die Bezeichnung „van der Waals-Molekül" (abgekürzt v. d. W.-Molekül) richtiger und unmißverständlicher. — [2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184; **51**, 605, 1928; **55**, 1, 1929; H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. **41**, 72, 1932. — [3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **76**, 782, 1932. — [4]) Zahlreiche Arbeiten von Mrozowski, Kuhn, Winans u. a.; vgl. Literaturverzeichnis Phys. ZS. **34**, 529, 1933. — [5]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932; J. W. Ellis u. H. Kneser, ebenda **86**, 583, 1933; R. Guillien, C. R. **198**, 1223, 1486, 1934; W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **90**, 1, 1934; H. Salow u. W. Steiner, Nature **134**, 463, 1934; R. D. Present, Phys. Rev. **48**, 147, 1935.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun versucht werden, die Frage der Deutung der Spektren von v. d. W.-Molekülen unter Heranziehung der Ergebnisse der Theorie in möglichst allgemeiner Weise zu behandeln. Dabei sollen gleichzeitig eine Reihe in der Literatur aufgetretene Mißverständnisse und Unklarheiten, z. B. über die Verwendung der Begriffe Molekül und Stoßpaar sowie atomarer, molekularer und Stoßabsorption untersucht und Schwierigkeiten der Deutung der spektralen Intensitätsverteilung durch Berücksichtigung des von den valenzmäßig gebundenen Molekülen stark abweichenden Charakters der v. d. W.-Moleküle beseitigt werden. Schließlich wollen wir die mit unserem Problem in Zusammenhang stehenden Fragen der linienhaften Resonanzfluoreszenz von Molekülen und der v. d. W.-Bindung in Flüssigkeiten kurz erörtern.

Molekül und Stoßpaar. Wenden wir uns zunächst der Frage nach der Bedeutung der Begriffe Molekül und Stoßpaar (Atome im Augenblick des Stoßes) zu, die verschiedentlich zu Mißverständnissen Anlaß gegeben hat.

Als Molekül definiert man zweckmäßig ein System von zwei (oder mehr) Atomen oder Atomgruppen, deren gegenseitiges Potential bei einem bestimmten Kernabstand r_0 der Atome ein Minimum aufweist, falls dieses System eine gewisse Selbständigkeit seiner Umgebung gegenüber besitzt, d. h. falls im Augenblick der Beobachtung die Wechselwirkung innerhalb des Systems groß ist gegenüber der des Systems mit seiner Umgebung. Vom Standpunkt der Theorie aus können wir sogar die Bedingung des Minimums noch fallen lassen, da sich solche Systeme mit oder ohne Minimum der Potentialkurve in gleicher Weise behandeln lassen und ihre Spektren den gleichen Gesetzen gehorchen.

Physikalisch ist ein solches System durch die Angabe der zwischen den Partnern wirkenden Kräfte, also durch den Verlauf der Potentialkurve charakterisiert. Die äußeren Charakteristika echter, valenzmäßig gebundener Moleküle sind dabei steiles Potentialminimum bei kleinem Kernabstand ($r_0 \sim 1$ Å) und relativ große Dissoziationsenergie (0,5 bis 5 Volt), während die von chemisch neutralen Atomen oder Atomgruppen gebildeten v. d. W.-Moleküle flache Potentialminima bei großem Kernabstand ($r_0 \sim 3$ bis 5 Å) und eine meist nur sehr kleine Dissoziationsenergie (Größenordnung 0,01 Volt im Grundzustand) besitzen.

Ob wir unser System nun im Augenblick als stabiles Molekül oder als Stoßpaar anzusehen haben, hängt vom Verhältnis der Dissoziationsenergie D zur mittleren thermischen Energie E_T, also von äußeren Umständen (Temperatur T) ab, und ist nicht eine allgemeine Eigenschaft unseres Systems.

Bei $D/E_T \gg 1$ haben wir im Gleichgewicht stabile Moleküle, bei $D/E_T \ll 1$ sind praktisch alle Moleküle Stoßpaare, während im Zwischengebiet $D/E_T \sim 1$ Moleküle und Stoßpaare gleichzeitig vorhanden sind. Auch die für die Wechselwirkung zwischen den Partnern eines Stoßpaares wesentliche Stoßdauer ist durch Potentialkurve und kinetische Energie des Systems eindeutig bestimmt; sie ist gegeben durch den Verlauf der Kernbewegungseigenfunktionen; ihr Einfluß wird also durch die Anwendung des Franck-Condon-Prinzips (S. 705 ff.) mit berücksichtigt. Diese Überlegungen gelten natürlich nicht nur für v. d. W.-Moleküle, sondern ganz allgemein, wie z. B. H_2-Moleküle bei einer Temperatur von 100000° im wesentlichen dissoziiert sind, d. h. bei Wechselwirkung als Stoßpaare aufzufassen sind. Bei der geringen Dissoziationsenergie der v. d. W.-Moleküle ist nun die Bedingung für Stabilität ($D/E_T \gg 1$) schon bei Zimmertemperatur nicht erfüllt. Hier sind also normalerweise nicht allein die zum stabilen Molekül gehörenden Zustände im Potentialminimum besetzt, sondern auch die oberhalb der Dissoziationsenergie liegenden Zustände positiver kinetischer Energie. Auf der Mitwirkung dieser unstabilen Zustände beruht im wesentlichen der Charakter der v. d. W.-Spektren.

Stabilität und Stoßpaarcharakter sind nach dieser Auffassung also nur verschiedene, von den äußeren Bedingungen abhängige Zustandsformen desselben, physikalisch eindeutig bestimmten Systems, das wir Molekül nennen.

Allgemeine theoretische Überlegungen über den Potentialkurvenverlauf bei v. d. W.-Molekülen. Da wir die v. d. W.-Moleküle, wie noch gezeigt werden wird, als Zwischenstadien zwischen echten Molekülen und durch umgebende Teilchen lediglich gestörten Atomen auffassen müssen, stehen ihre Spektren zwischen den Molekülspektren und den Linienverbreiterungen. Ergebnisse beider Gebiete werden also verwertet.

Da eine quantitative Bandenanalyse wegen der teils fehlenden, teils nicht auflösbaren Struktur in den Spektren der v. d. W.-Moleküle nicht möglich ist, ist das Ziel zunächst die Festlegung eines Potentialkurvenschemas, das die Bindungsverhältnisse in den verschiedenen Zuständen des Moleküls als Funktion des Kernabstandes darstellt. In vielen Veröffentlichungen, die sich mit der Ableitung solcher Kurven aus den beobachteten Spektren beschäftigen, scheint eine gewisse Unklarheit darüber zu bestehen, welche zur Deutung der Spektren nötig erscheinenden Annahmen über den Potentialverlauf reine ad hoc Annahmen sind, und wieweit diese auch theoretisch begründet sind. Deshalb sei zunächst kurz zusammengestellt, was sich theoretisch über die Potentialkurven aussagen läßt.

Für die Bindungsverhältnisse im Grundzustand der zweiatomigen v. d. W.-Moleküle ergibt die Londonsche Theorie[1]) jedenfalls größenordnungsmäßig richtige Werte für Dissoziationsenergie, Kernabstand des Minimums und Verlauf der Potentialkurve bei großem Kernabstand (proportional $1/r^6$).

Schwieriger liegt der Fall bei den angeregten Zuständen. Sehen wir von starken Dipolen mehratomiger Moleküle und extrem hohen Polarisierbarkeiten ab (Vernachlässigung des Richt- und Induktionseffekts), so haben wir drei Arten von Wechselwirkungskräften zu unterscheiden, die eigentlichen Valenzkräfte, die Resonanzkräfte und die v. d. W.-Kräfte.

Die durch eine tiefgreifende Elektronenumordnung bewirkte Valenzbindung kann bei angeregten Zuständen auch solcher Moleküle vorkommen, in deren Grundzustand sie keine Rolle spielt, und die wir daher als v. d. W.-Moleküle bezeichnen, z. B. He_2 und Hg_2. Da das Potential dieser Valenzkräfte mit $e^{-\alpha r}$ abfällt, sind sie für den Kurvenverlauf nur im Gebiet kleiner Kernabstände ($r < 5$ Å) verantwortlich, während im Gebiet großer Kernabstände in jedem Falle die weiter reichenden Resonanz- und v. d. W.-Kräfte (Dispersionskräfte) überwiegen.

Die weitreichenden Resonanzkräfte[2]), deren Potential proportional $1/r^3$ ist, treten bekanntlich dann auf, wenn die Anregungsenergie des einen Partners auch vom andern aufgenommen werden kann, also, von zufälliger Resonanz abgesehen, besonders bei Molekülen aus gleichen Partnern. Die Größe des Resonanzpotentials ist $\pm \mu^2/r^3$, wobei μ das dem betreffenden Übergang zuzuordnende Dipolmoment ist. Infolge der Resonanzentartung erhalten wir also jeweils einen anziehenden und einen abstoßenden Term. Wegen der Abhängigkeit von μ erreicht die Resonanzkraft eine beträchtliche Größe nur für solche angeregte Zustände, deren Kombination mit dem Grundzustand nicht durch Auswahlregeln verboten ist. Zu ihrer Berechnung ist die Kenntnis des dem Übergang zuzuordnenden Moments erforderlich.

Über die eigentlichen v. d. W.-Kräfte (Potential $\sim 1/r^6$) braucht nicht viel gesagt zu werden, da namentlich die verschiedenen theoretischen Arbeiten über Druckverbreiterung[3]) alle Einzelheiten enthalten. Berechnungen für eine Reihe uns interessierender Einzelfälle bringen besonders London[4]) und Margenau[5]).

---

[1]) F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930. — [2]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 520, 1930. — [3]) Vgl. neben London, l. c., besonders H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 382, 1932; M. Kulp, ZS. f. Phys. **79**, 495, 1932; H. Kuhn, Phil. Mag. **18**, 987, 1934. — [4]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930. — [5]) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932.

Über den Steilanstieg der Potentialkurven bei kleinem Kernabstand ist nichts Quantitatives bekannt. Es erscheint jedoch sinnvoll, wie es meist geschehen ist[1]), den zu angeregten Zuständen gehörigen Kurven (bei Nichtbeteiligung von Valenzkräften) einen früheren Anstieg zuzuschreiben als der Grundzustandskurve, da allgemein eine Anregung des Atoms oder Moleküls eine Vergrößerung des gaskinetischen Durchmessers zur Folge haben wird.

Aus diesen allgemeinen Überlegungen ergibt sich für den Potentialkurvenverlauf von v. d. W.-Molekülen folgendes:

1. Die Grundzustandskurve zeigt ein bei 3 bis 4 Å liegendes flaches Minimum, dessen Tiefe (Dissoziationsenergie) sich aus der Londonschen Theorie ergibt. Die Kurve nähert sich wie $1/r^6$ der Asymptote.

2. Der Verlauf der Potentialkurve eines angeregten Zustandes, an der Valenz- und Resonanzkräfte nicht beteiligt sind (reine v. d. W.-Kurve), hängt davon ab[2]), ob die Anregungsenergie des angeregten Atoms größer oder kleiner ist als die mittlere Energie der intensivsten möglichen Übergänge des zweiten Atoms (Störatoms). Wir unterscheiden daher zwei Fälle von v. d. W.-Kurven angeregter Zustände:

a) Der häufigere Fall ist der, daß die Anregungsenergie kleiner ist als die der intensivsten möglichen Übergänge des Störatoms. Die v. d. W.-Anziehung und damit die Dissoziationsenergie des Zustandes ist dann größer als die des Grundzustandes. Dies ist der Fall besonders bei der viel untersuchten Wechselwirkung angeregter Metallatome mit Gasen.

b) Ist die Anregungsenergie des einen Partners größer als die der intensivsten Übergänge des andern, so ist die v. d. W.-Anziehung kleiner als im Grundzustand und kann sogar zur Abstoßung werden.

In beiden Fällen 2a, und 2b, wird der kernnahe Ast der Potentialkurve bereits bei *größerem* Kernabstand zu steigen beginnen, also abstoßend werden, als im Grundzustand[3]).

3. Bei Kurven, an denen Resonanzkräfte beteiligt sind (angeregte v. d. W.-Moleküle aus gleichen Partnern), werden bei Zuständen, die ein starkes Übergangsmoment zum Grundzustand besitzen die mit $1/r^4$ gehenden

---

[1]) H. Margenau, Phys. Rev. **40** 387, 1932. — [2]) Für die Begründung dieses Punktes muß auf H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932 verwiesen werden. — [3]) Diese Überlegungen zeigen sogleich, daß z. B. der von M. Kulp (ZS. f. Phys. **87**, 247, 1933) Fig. 1 diskutierte spezielle Kurvenverlauf (Abstand beider Kurven im Minimum = Abstand der Atomterme) äußerst unwahrscheinlich ist. Kurvenscharen mit mehreren solchen „Nullstellen" können überhaupt nur in unserem gleich zu besprechenden Fall 4a auftreten.

Resonanzkräfte gegenüber den v. d. W.-Kräften stets überwiegen. Es tritt dabei stets ein anziehender und ein abstoßender Zustand gemeinsam auf. Auch in diesem Falle wird der kernnahe Kurventeil schon bei größerem Kernabstand zu steigen beginnen als im Grundzustand.

4. Bei Potentialkurven angeregter Zustände, an denen Valenzkräfte beteiligt sind, ergeben diese im Gebiet kleiner Kernabstände die bekannten tiefen Minima echter Moleküle, während im Gebiet großer Kernabstände der Charakter entsprechend Fall 2 und 3 durch die Van der Waals- und gegebenenfalls durch Resonanzkräfte bestimmt ist. Der steile Anstieg des kernnahen Teiles der Potentialkurve wird bei Beteiligung von Valenzkräften erst bei wesentlich kleinerem Kernabstand einsetzen als bei den v. d. W.-Kurven des Grundzustandes und der angeregten Zustände.

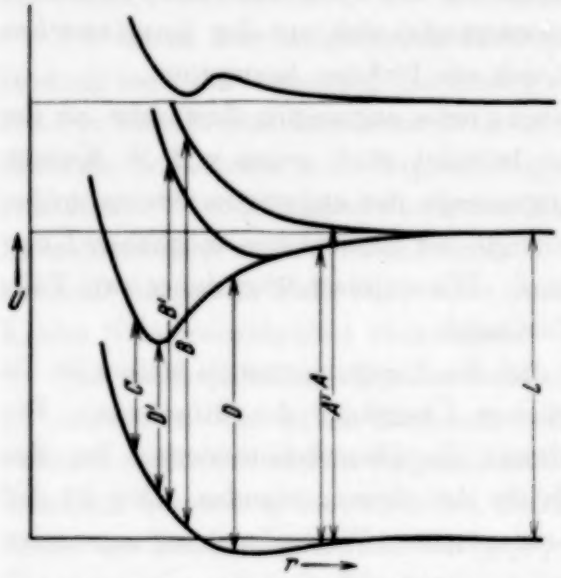


Fig. 1. Schematische Darstellung der Übergangsmöglichkeiten im Potentialkurvenschema eines v. d. W.-Moleküls.

4a. Als Sonderfall zu Gruppe 4 sei endlich ein empirisch noch nicht mit Sicherheit nachgewiesener Kurvenverlauf mit einem Potentialberg besprochen (Fig. 1, oberste Kurve), der dadurch entstehen kann, daß eine mit $1/r^3$ steigende Resonanzabstoßungskurve bei kleinem Kernabstand durch die Wirkung eines schwach bindenden Elektrons (Valenzbindung) zu einem Minimum umgebogen wird[1]). Der kernferne Abfall des Maximums ist dabei also durch das r^{-3}-Gesetz, der kernnahe Teil der Kurve durch das Zusammenwirken von Resonanzabstoßung und Valenzkräften bestimmt.

Allgemeine Schlüsse auf die zu erwartenden Spektren. Aus den vorstehenden Überlegungen über die Potentialkurven lassen sich natürlich einige allgemeine Folgerungen über die bei Kombination des v. d. W.-Grundzustandes mit den angeregten Zuständen zu erwartenden Spektren ableiten (vgl. Fig. 1):

A. Bei Kombination des Grundzustandes mit einem angeregten V. d. W.-Zustand gemäß Fall 2a liegt das bei Übergängen zwischen den kernfernen

[1]) Für eine interessante Diskussion über diesen Punkt bin ich Prof. van Vleck zu Dank verpflichtet.

Ästen entstehende Spektrum (A) auf der langwelligen Seite der dem ungestörten Atomübergang entsprechenden Atomlinie L, im selteneren Fall 2b dagegen auf der kurzwelligen Seite (A').

B. Die bei Kombination zwischen den kernnahen Ästen solcher Potentialkurven, an denen Valenzkräfte nicht beteiligt sind, entstehenden Spektren B, B' liegen stets auf der kurzwelligen Seite des ungestörten Atomübergangs L.

C. Die bei Übergängen zwischen den kernnahen Ästen der Grundzustandskurve und einer durch Valenzkräfte bedingten Kurve entstehenden Spektren C liegen nach Fall 4 im Gegensatz zu B auf der langwelligen Seite der Atomlinie L.

D. Bei Übergängen von einem v. d. W.-Grundzustand zu einem durch Valenzkräfte bedingten Minimum eines angeregten Zustandes sind wegen des verschiedenen Kernabstandes beider Minima bei normaler Temperatur nur Übergänge zu sehr hohen Schwingungstermen des angeregten Zustandes möglich (D); erst bei hoher Temperatur kann durch Übergänge D' vom Abstoßungsast der Grundzustandskurve aus das Minimum der oberen Kurve erreicht werden. Alle Übergänge DD' liegen ersichtlich langwelliger als L. Auf das aus der Kombination einer v. d. W.-Kurve mit einer Kurve nach 4a entstehende Spektrum gehen wir erst im folgenden Abschnitt bei der Besprechung der zu der Kurve gehörenden Eigenfunktionen ein.

Ein Vergleich mit den empirisch aus den Spektren abgeleiteten Potentialkurvenschemata, besonders dem bisher vollständigsten des Hg_2[1]) zeigt, daß diese den theoretischen Regeln bezüglich des allgemeinen Kurvenverlaufs gut folgen, wenn auch noch viele Einzelfragen zu klären sind. Auch bei der Behandlung von zweifelhaften Fällen (vgl. die Cd_2-Diskussion in der folgenden Mitteilung) sowie von noch ungedeuteten Spektren, hat man die allgemeinen Regeln also zu beachten.

Das Verständnis aller feineren Einzelheiten der Spektren aus den Potentialkurven oder umgekehrt deren Konstruktion aus den Spektren aber setzt eine Kenntnis der das Verhalten in den einzelnen Energiezuständen charakterisierenden Eigenfunktionen voraus.

Die Kopplung von Elektronen- und Atombewegung und die Anwendung des Franck-Condon-Prinzips bei v. d. W.-Molekülen. Kennen wir also den Verlauf der Potentialkurven unseres Systems (Moleküls) sowie die Besetzung der verschiedenen Zustände, so fehlt uns zur vollständigen Kenntnis der Eigenschaften nur noch der Verlauf der Eigenfunktionen, aus denen sich

[1]) Vgl. W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 550, 1933.

die Übergangswahrscheinlichkeit zweier Zustände unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips ergibt.

Hier macht sich nun ein wesentlicher Unterschied zwischen den valenzmäßig gebundenen Molekülen (H_2) und den v. d. W.-Molekülen bemerkbar. Während nämlich bei ersteren die Kernbewegung eine Schwingung mit verhältnismäßig kleiner Kernabstandsänderung darstellt, haben wir bei den locker gebundenen v. d. W.-Molekülen Schwingungen mit sehr großer Amplitude sowie im Falle positiver kinetischer Energie aperiodische Bewegungen (Stöße), die sich über einen außerordentlich großen Kernabstandsbereich erstrecken. Während man beim stabilen Molekül also in erster Näherung mit guter Berechtigung den von der Elektronenbewegung herrührenden Anteil der Gesamteigenfunktion eines bestimmten Energiezustandes als kernabstandsunabhängig ansehen kann und nur die Variation der Schwingungseigenfunktion mit dem Kernabstand in Betracht zu ziehen braucht, ist diese Näherung im Falle der v. d. W.-Moleküle nicht mehr zulässig.

Betrachtet man also den Übergang von einem bestimmten Elektronenzustand mit Kernbewegung zu einem anderen, so ist bei stark gebundenen Molekülen der vom Kernabstand abhängige Teil der Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensitätsverteilung im Spektrum bestimmt durch den Verlauf der Kernbewegungseigenfunktionen in beiden Zuständen (Franck-Condon-Prinzip), während bei Kernbewegungen mit großer Kernabstandsänderung noch die Kernabstandsabhängigkeit des durch die Elektroneneigenfunktionen bestimmten Anteils der Übergangswahrscheinlichkeit zu berücksichtigen ist. Das Franck-Condon-Prinzip allein gibt hier also nicht mehr die richtige Intensitätsverteilung.

Diese Überlegungen haben besondere Bedeutung für Übergänge zwischen Zuständen von v. d. W.-Molekülen, deren zugehöriger Atomübergang verboten ist (z. B. 1 *S* und 2 *S*). Führt man nämlich diese beiden Atomzustände durch Heranbringen je eines 1 *S*-Atoms in die entsprechenden Zustände des v. d. W.-Moleküls über, so setzen sich die den Quantenzahlen entsprechenden Impulse nach Mullikens[1]) Kopplungsfall *c* zusammen, so daß in bestimmten Fällen die resultierenden Molekülzustände miteinander kombinieren können. Bei sehr großem Kernabstand ist in solchen Fällen die Übergangswahrscheinlichkeit also nahezu Null, um bei Verkleinerung des Kernabstandes infolge der durch die Kopplung bewirkten Änderung der Elektronenanordnung anzuwachsen. Sie wird dabei für einen be-

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 1, 1932.

stimmten Kernabstand um so größer sein, je mehr der Atomterm durch die Annäherung des zweiten Atoms gestört ist, je größer also die Energiedifferenz des Molekülterms und des ungestörten Atomterms bei dem betreffenden Kernabstand ist. Am größten wird sie folglich im Potentialminimum sein, und dort um so größer, je tiefer dieses ist.

Für den Spezialfall zweier Hg-A-Bänder ist schon früher vom Verf.[1]) gezeigt worden, daß die beobachtete Intensitätsverteilung sich nur unter Berücksichtigung dieses Effekts verstehen läßt. Das gleiche ist der Fall für eine große Anzahl weiterer Übergänge in v. d. W.-Moleküle, z. B. die Kombinationen von $(1\,^1S + 2\,^1S)$ und $(1\,^1S + 2\,^3P_2)$ mit dem Grundzustand in den Spektren des Hg_2, Cd_2 und Zn_2. Die Erscheinung ist also ein interessantes Beispiel dafür, daß es zwischen den ungestörten Atomtermen und den reinen Molekülzuständen mit ihren zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten auch alle Zwischenzustände gibt. *Atome und Moleküle sind also in ihrem Verhalten nur die Extremfälle einer kontinuierlichen Reihe von Systemen, die vom ungestörten Atom über das durch Annäherung eines zweiten in wachsendem Maße gestörte Atom bis zu dem aus gestörtem und störendem Atom gebildeten Molekül führt.*

Intensität und Intensitätsverteilung in den Spektren von V. d. W.-Molekülen hängen also von drei Größen ab:

1. Von der Besetzungszahl, d. h. der Zahl der Moleküle in den Anfangszuständen unterhalb sowohl wie oberhalb der Dissoziationsgrenze (abhängig von der Temperatur).

2. Von der oben besprochenen kernabstandsabhängigen Elektronenanordnung im Molekül, durch welche der von den Elektronen abhängige Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt wird, und

3. von den Kernbewegungs-Eigenfunktionen (entsprechend den Schwingungseigenfunktionen beim stabilen Molekül), die für jeden Energiezustand die Verteilung der Moleküle in bezug auf ihren Kernabstand angeben. Aus ihnen folgt mittels des Franck-Condon-Prinzips der von der Atombewegung abhängige Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit.

In der Bandenspektroskopie wird das Franck-Condon-Prinzip vielfach in der vereinfachten klassischen Form angewandt, daß durch Loten von den Schnittpunkten Energielinie—Potentialkurve aus die wahrscheinlichsten Übergänge ermittelt werden. Wegen des oben besprochenen Unterschieds zwischen der Schwingung echter Moleküle und der Atombewegung in v. d. W.-Molekülen führt bei letzteren diese Methode leicht zu falschen

[1]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **81**, 781, 1933.

Ergebnissen. Bei den v. d. W.-Molekülen muß das Franck-Condon-Prinzip vielmehr stets in seiner wellenmechanischen Form angewandt werden, d. h. Breite und Schärfe der $\psi\psi'$-Maxima sind bei der Ableitung der Spektren aus den Potentialkurven zu berücksichtigen. Ein paar Einzelheiten seien besonders erwähnt.

Im gesamten unterhalb der Dissoziationsgrenze liegenden Energiegebiet, d. h. im Potentialminimum, haben wir bei v. d. W.-Molekülen sehr breite, flache Eigenfunktionen. Für Übergänge von solchen Zuständen aus liefert das Franck-Condon-Prinzip also keine scharfe Aussage; aus dem Spektrum ist ein Schluß z. B. auf den Kernabstand des Potentialminimums nicht möglich. Anders liegt der Fall für positive, über der Dissoziationsenergie liegende Zustände. Hier besitzt jede Eigenfunktion im wesentlichen ein scharfes Maximum in der Nähe des Schnittpunktes der Potentialkurve mit dem betreffenden Energieniveau, um nach beiden Seiten rasch asymptotisch abzufallen, und zwar um so schneller, je schneller sich die Potentialkurve von der Energielinie entfernt. Hier liefert das Franck-Condon-Prinzip also wieder scharfe Aussagen.

Bei dem oben unter 4a erwähnten Kurvencharakter mit Potentialberg haben wir zwei Fälle zu unterscheiden. Ist der Einfluß des bindenden Elektrons so groß, daß das Minimum beträchtlich unter der Asymptote der Potentialkurve für $r \to \infty$ liegt (stabiles Minimum), so ist der Verlauf der Eigenfunktionen nicht wesentlich von dem ohne Maximum verschieden. Ist der Einfluß des bindenden Elektrons aber so klein, daß das Minimum in gleicher Höhe mit der Asymptote der Potentialkurve oder gar über dieser liegt (halbstabiles Minimum, Fig. 1, oberste Kurve), so haben wir es nicht mit einem stabilen Molekülzustand zu tun, sondern es besteht wellenmechanisch die Möglichkeit der Dissoziation durch den Potentialberg. Diese ist am geringsten im tiefsten Punkt des Minimums; hier ist die $\psi\psi'$-Konzentration am größten. Je mehr man sich aber dem oberen Rand des Minimums nähert, um so mehr wächst der rechts vom Potentialberg sich befindende Teil der Eigenfunktionen, um so mehr nähern sich diese also dem Fall einer Kurve ohne Potentialberg. Im Spektrum muß sich ein solcher Kurvenverlauf durch relativ starke Intensität des vom untersten Niveau des Minimums ausgehenden Übergangs bemerkbar machen, doch ist hierbei wie stets noch der Verlauf der zweiten kombinierenden Kurve sowie die Besetzung (Temperatureinfluß) zu berücksichtigen.

In der absoluten Größe der $\psi\psi'$-Maxima findet sich bei den v. d. W.-Molekülen bei weitem nicht der Unterschied zwischen stabilen Zuständen und solchen positiver Energie wie bei den echten homöopolaren Molekülen.

Daraus ist vor allem ein wichtiger Schluß zu ziehen. In der Literatur findet sich immer wieder die Ansicht, daß die Beobachtung eines Spektrums in Emission die Existenz eines Minimums der Potentialkurve des angeregten Zustandes anzeige. Nach unseren Überlegungen ist dieser Satz keineswegs allgemein richtig. Bei nicht zu kleiner Übergangswahrscheinlichkeit der kombinierenden Elektronenzustände kann vielmehr eine Emission auch von Zuständen positiver Energie, d. h. vom Abstoßungsast der oberen Kurve aus stattfinden, wobei die Existenz eines Minimums keineswegs Voraussetzung ist (vgl. die Deutung der kurzwelligen Hg-Edelgasbänder als Emission im Stoß durch Kuhn und Oldenberg, Phys. Rev. **41**, 72, 1932, sowie die Cd_2-Diskussion in der folgenden Mitteilung). Im nächsten Abschnitt kommen wir auf diesen Punkt noch einmal zurück.

Linienhafte Resonanzfluoreszenz von v. d. W.-Molekülen. Noch eine Erscheinung muß hier besprochen werden, die verschiedentlich als „Reemission eingestrahlter Atomlinien" in der Literatur vorkommt, obwohl man diesen mißverständlichen Ausdruck[1]) besser durch den obigen ersetzte. Es handelt sich um die besonders an Hg- und Cd-Dampf untersuchte Erscheinung, daß eingestrahlte Atomlinien (z. B. Cu-Linien) durch die v. d. W.-Moleküle dieser Metalle in Fluoreszenz wieder ausgestrahlt werden[2]). Von besonderem Interesse ist hierbei die gut gesicherte Beobachtung von Cram, daß diese Reemission auch im Bereich des von uns einer Abstoßungskurve zugeordneten Cd_2-Bands 2288 bis 2212 Å stattfindet.

Ganz allgemein werden natürlich nur solche Linien reemittiert, die von den Molekülen auch absorbiert werden können, d. h. die im Bereich eines der Absorptionsbänder des Moleküls liegen. Die von Cram durch Aufnahmen belegte Beobachtung der Reemission von Cu-Linien im Bereich des oben genannten Cd_2-Absorptionsbands und das Fehlen benachbarter, nicht mehr in das Absorptionsgebiet fallender Cu-Linien spricht gleichzeitig dafür, daß es sich bei diesen Erscheinungen um echte Fluoreszenzstrahlung und nicht um Streuung handelt.

---

[1]) Die Bezeichnung der Erscheinung als „Reemission eingestrahlter Atomlinien durch Moleküle" läßt an den ganz andersartigen, von Oldenberg untersuchten Vorgang denken, bei dem Licht eingestrahlter Hg-Linien von den Hg-Atomen eines Hg-Edelgasgemisches absorbiert und nach Bildung von V. d. W.-Molekülen durch diese in Form von Bändern wieder emittiert wird. Demgegenüber erscheint der Ausdruck „Resonanzfluoreszenz" unmißverständlich. Für diesen Hinweis sowie eine eingehende Diskussion über die Arbeit danke ich Herrn Prof. Mecke-Heidelberg. — [2]) W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **41**, 214, 1927; M. Eliashewich u. A. Terenin, Nature **125**, 856, 1930; L. Sosnowski, C. R. **195**, 224, 1932; F. Aniela, Acta Phys. Pol. **3**, 323, 1934; S. W. Cram, Phys. Rev. **46**, 205, 1934.

Theoretisch ist die Linienfluoreszenz von v. d. W.-Molekülen das Analogon der Resonanzfluoreszenz stabiler Moleküle wie etwa des Jods. Durch die Absorption der Atomlinie wird ein oberer Zustand des Moleküls angeregt, und für die Ausstrahlung ist nun das Franck-Condon-Prinzip maßgebend. Tritt also keine Komplikation durch Stöße während der Lebensdauer des angeregten Zustandes ein, so erhält man bei einem im Grundzustand valenzmäßig gebundenen Molekül Übergänge zu den beiden erlaubten Rotationszuständen der erreichbaren Schwingungszustände des normalen Moleküls, d. h. einen Bandenzug mit nur zwei Linien in jeder Bande. Die Verhältnisse bei v. d. W.-Molekülen ohne Rotationsquantelung und ohne deutlich unterscheidbare Schwingungszustände zeigt Fig. 2. Von dem durch Absorption der Atomlinie A erreichten oberen Zustand sind im wesentlichen zwei Übergänge zum Grundzustand möglich, A und A'. In Fluoreszenz sollte also nur die absorbierte Linie selbst emittiert werden (A) sowie eine wesentlich langwelligere und weniger intensive Linie A'. Wird durch Absorption der Atomlinie (B) dagegen ein instabiler Zustand angeregt, so kann ersichtlich auch nur B selbst wieder emittiert werden (Reemission im engeren Sinne). Allerdings erwarten wir wegen der Nebenmaxima der Eigenfunktionen in allen Fällen noch die Emission eines kontinuierlichen Grundes.

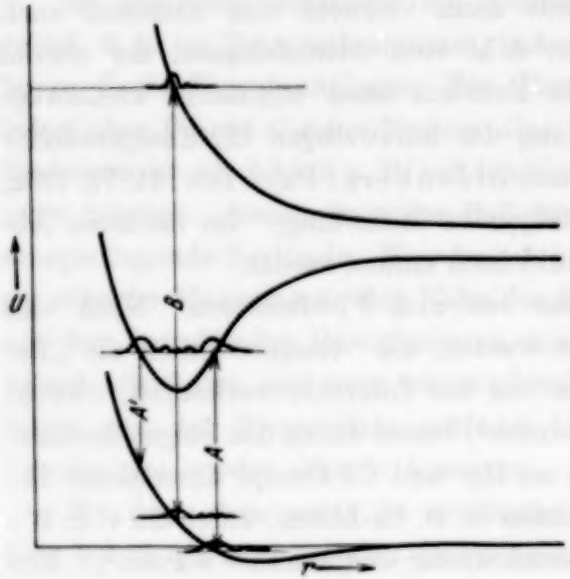


Fig. 2. Potentialkurven und Eigenfunktionen einiger Zustände eines v. d. W.-Moleküls zur Veranschaulichung der linienhaften Resonanzfluoreszenz.

Vorbedingung für diese Linienfluoreszenz ist, daß die Ausstrahlung nicht durch Stöße von Nachbarteilchen gestört wird. Ist nämlich die Lebensdauer im angeregten Zustande groß gegenüber der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen durch Nachbarteilchen (das ist der Fall bei kleiner Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den kombinierenden Zuständen), so wird einer großen Zahl angeregter Moleküle *vor* der Emission ein Teil ihrer Energie durch Stöße verlorengehen. In diesem Falle erhalten wir also nicht mehr Übergänge von *einem* Energiezustand der oberen Potentialkurve,

sondern auch von allen tieferen Niveaus der oberen Kurve zur unteren und folglich statt der reemittierten Linie ein ganzes Schwingungs- bzw. kontinuierliches Spektrum. Voraussetzung zur Beobachtung der Linienfluoreszenz ist also, daß die Lebensdauer im angeregten Zustande klein ist gegenüber der mittleren Stoßzeit. Bei den Molekülen Hg_2 und Cd_2 wird daher Linienfluoreszenz nur im Bereich der Singulettbänder beobachtet, da die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Singulettzuständen viel größer, die Lebensdauer im angeregten Zustand also viel kleiner ist als für Übergänge von Triplettermen zum Singulettgrundzustand.

Die Breite der reemittierten Linien ist durch die Schärfe der $\psi\psi'$-Maxima bestimmt, muß also bei steilem Verlauf der Potentialkurven (z. B. Cd_2-Band 2212 Å) relativ am größten sein. Da die wenigen Beobachtungen über die Reemission eingestrahlter Atomlinien durch Moleküldämpfe aus Intensitätsgründen stets bei kleiner Dispersion ausgeführt worden sind, ist über die tatsächliche Breite der reemittierten Linien nichts Sicheres bekannt. In Übereinstimmung mit unserer Erwartung sind dagegen reemittierte Linien ohne kontinuierlichen Grund nicht beobachtet worden.

Die Erscheinung der linienhaften Resonanzfluoreszenz ist also ohne Sonderannahmen theoretisch verständlich. Sie ist ferner nicht — wie das gelegentlich angenommen worden ist — an die Existenz eines stabilen Schwingungszustandes des angeregten Moleküls geknüpft, sondern jede Linie, die durch ein Molekül absorbiert werden kann, kann von ihm auch reemittiert werden, vorausgesetzt, daß die Ausstrahlung nicht durch Stöße gestört wird.

Angeregte v. d. W.-Zustände in Flüssigkeiten. In den Kreis der Untersuchungen über v. d. W.-Moleküle gehören natürlich auch die Spektren von durch v. d. W.-Kräfte im flüssigen Zustande gebundenen Atomen oder Molekülen. Dabei können zum grundsätzlichen Verständnis nur die Spektren solcher Molekülkomplexe beitragen, deren anregbarer Teil auch isoliert untersucht werden kann, und hier ist in erster Linie eine Arbeit von Reichardt und Bonhoeffer[1]) über das Absorptionsspektrum von Quecksilber in Lösung von Wasser, Methylalkohol und Hexan zu nennen.

Die Absorption erfolgt durch ein Hg-Atom, das sich in einer Potentialmulde zwischen den umgebenden Flüssigkeitsmolekülen befindet (und bewegt). Unser einfaches Potentialkurvenschema muß also hier ins Räumliche übersetzt und statistisch verallgemeinert werden, da der Energie-

[1]) H. Reichardt u. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. Phys. **67**, 780, 1931.

zustand des absorbierenden Hg-Atoms von den Entfernungen aller umgebenden Lösungsmittelmoleküle abhängt. Reichardt und Bonhoeffer erwähnen bereits, daß man v. d. W.-Bindung des Hg an die Flüssigkeitsmoleküle annehmen müsse, erklären ihren Befund aber doch mittels des intermolekularen Stark-Effekts. Wir glauben, daß dieser Umweg unnötig ist und die Verhältnisse durch strikte Anwendung der Molekülvorstellung klarer werden. Im Prinzip handelt es sich selbstverständlich bei der Beschreibung einer Erscheinung durch den intermolekularen Stark-Effekt oder durch individuelle zwischenmolekulare Kräfte um die gleiche physikalische Erklärung. Während aber bei der Stark-Effektauffassung an Stelle der zwischenmolekularen Wirkungen ein mittleres elektrisches Feld gesetzt wird, über die Kernabstandsabhängigkeit also gemittelt wird, scheint uns gerade die Kernabstandsabhängigkeit der zwischenmolekularen Kräfte, wie sie bei der Potentialkurvendarstellung zum Ausdruck kommt, von besonderem Interesse.

An Stelle der Hg-Resonanzlinie 2537 Å finden Reichardt und Bonhoeffer in den Lösungen jeweils zwei verwaschene Absorptionsbänder, deren Maxima bei H_2O den Abstand 0,15 Volt, bei CH_3OH 0,08 und bei C_6H_{14} 0,05 Volt besaßen (Temp. 120, 50, 20° C). Bei Dichteverminderung durch Erhöhung der Temperatur des bei 65° mit Hg gesättigten CH_3OH und des bei 30° gesättigten Hexans bis schließlich über den Tripelpunkt hinaus werden beide Bänder allmählich schmaler und ihr Abstand kleiner, bis sie schließlich beim Hg—CH_3OH *ein* schmales Band mit Maximum bei 2537 Å bilden, das als verbreiterte Linie mit langsamerem Intensitätsabfall nach Rot erscheint. Beim Hg—C_6H_{14} ziehen sich bei Dichteverminderung um 20% beide Maxima zunächst zu einem ähnlich schmalen unsymmetrischen Band zusammen, dessen Schwerpunkt aber bei 2552 Å liegt und sich erst bei weiterer Dichteverminderung nach 2537 zu verschiebt.

Theoretisch erwarten wir als Grundzustand des gebundenen Hg-Atoms einen einfachen Energiezustand, d. h. nur eine einzige Möglichkeit der Störung des $1\,S$ Hg-Atoms durch die umgebenden Flüssigkeitsmoleküle. Für den durch die Absorption angeregten $2\,^3P_1$-Zustand des Hg dagegen existieren, entsprechend der Aufspaltung im Stark-Effekt, zwei Möglichkeiten der Störung, d. h. der bei großem Abstand der Flüssigkeitsmoleküle einfache $2\,^3P_1$-Zustand spaltet bei Annäherung eines störenden Teilchens in zwei Terme auf. Bei Störung durch eine große Anzahl umgebender Teilchen in einer Flüssigkeit dagegen liegen die Verhältnisse komplizierter. Im Falle kugelsymmetrischer Verteilung der Störteilchen fehlt jede bevor-

zugte Richtung (Molekülachse), gegen die eine Orientierung erfolgen könnte; es findet daher keine Aufspaltung des $2\,^3P_1$-Zustandes, sondern lediglich eine Verbreiterung statt. Wird dagegen eine Aufspaltung beobachtet, so ist diese ein Anzeichen für eine mit Ausbildung einer bevorzugten Richtung verbundene Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle zum Hg-Atom, und dies könnte man vielleicht als Molekülbildung im Gegensatz zur allgemeinen Störung bezeichnen.

Wir fassen es also als Anzeichen einer solchen Orientierung auf, daß das Spektrum des hier gleichsam als Probekörper wirkenden Hg-Atoms in den untersuchten Flüssigkeiten an Stelle der Hg-Linie 2537 Å jeweils zwei Absorptionsbänder zeigt, also Übergänge aus der Potentialmulde des Grundzustandes zu zwei um 0,05 bis 0,15 Volt aufgespaltenen oberen Zuständen. Daß die Dipolmomente an dieser Erscheinung nicht entscheidend beteiligt sind, folgt aus der Beobachtung der entsprechenden Aufspaltung im dipollosen Hexan. Es liegt aber nahe, die so angedeutete Orientierung mit der Form der Flüssigkeitsmoleküle in Zusammenhang zu bringen.

Noch eine interessante Folgerung ergibt sich aus den Beobachtungen. Bei nicht zu hoher Temperatur der Flüssigkeiten (120° bei H_2O, 50° bei CH_3OH, 20° bei C_6H_{14}) sind die Hg-Atome in solcher Weise (mit solchen Kernabständen) in die Flüssigkeitsmoleküle eingelagert bzw. an diese gebunden, daß ihre Elektronenkonfigurationen sich eben zu stören beginnen. Bereits eine kleine Kernabstandsvergrößerung durch Verminderung der Dichte der Flüssigkeiten um 20 bis 50% aber genügt, um in den Abstandsbereich des Hg von den Flüssigkeitsmolekülen zu kommen, in dem die Elektronenanordnungen sich nicht mehr stören und die Aufspaltung des angeregten Zustandes verschwindet. Bei diesen nur wenig verminderten Dichten werden infolgedessen recht schmale, bereits ziemlich genau an der Stelle der ungestörten Hg-Atomlinie liegende Absorptionsbänder beobachtet.

Karlsruhe, Institut für theoretische Physik, Juli 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Über die Deutung der Spektren des Cadmium-van der Waals-Moleküls Cd_2.

Von **W. Finkelnburg** in Karlsruhe.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1935.)

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Regeln über das Verhalten von van der Waals-Molekülen (siehe vorhergehende Mitteilung) wird eine Deutung der bisher bekannten experimentellen Ergebnisse der Molekülspektren des Cadmiums gegeben.

Über die Spektren des Cadmium-van der Waals-Moleküls Cd_2 hat kürzlich Cram[1]) interessantes experimentelles Material veröffentlicht. Eine befriedigende Deutung aller bisher vorliegenden Beobachtungen aber ist bisher nicht gegeben worden. Die Zuordnung der Molekülterme des Cd_2 zu den Elektronentermen der getrennten Atome scheint — in Analogie zur Hg_2-Deutung[2]) — klar zu sein (s. Fig. 1). Eine Meinungsverschiedenheit besteht lediglich über die Zuordnung des Bandes bei 2125 Å (1690 bei Hg_2 und 2002 bei Zn_2), das erstmalig vom Verf.[3]) diskutiert und dem $2\,^1S$-Term zugeschrieben wurde, während neuerdings Cram es dem $2\,^3S$-Zustand zuordnet. Es soll hier aber gezeigt werden, daß die Beobachtungen nur eine Deutung als Singulettband zulassen.

Fig. 2 zeigt eine bekannte graphische Darstellung[4]) der Absorptionsspektren des Hg_2, Cd_2 und Zn_2. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die eindeutig als Singulett-Triplett-Interkombinationen zu deutenden Spektren beim Übergang von Hg zu Cd und Zn an Intensität stark verlieren in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung, daß die Wahrscheinlichkeit solcher Interkombinationen mit abnehmender Kernladung der Moleküle wegen der abnehmenden l—s-Wechselwirkung immer geringer wird. Bei dem Cd_2-Band 2125 (ε in Fig. 2) und den entsprechenden Bändern (ε) des Hg_2 und Zn_2 zeigt sich diese Erscheinung nicht. Die Intensität dieser Bänder bleibt konstant verglichen mit den zu den Singulettresonanzlinien gehörenden Spektren. Aus Fig. 2 folgt also eindeutig:

---

[1]) S. W. Cram, Phys. Rev. **46**, 205, 1934. — [2]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 529, 1933. — [3]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **81**, 781, 1933. — [4]) S. Mrozowski, ebenda **62**, 314, 1930.

1. In Übereinstimmung mit der Erwartung sind die Interkombinationsauswahlregeln für v. d. W.-Moleküle in gleicher Weise gültig wie für echte Moleküle.

2. Das Cd_2-Band bei 2125 Å ist ebenso wie die entsprechenden Bänder des Hg_2 und Zn_2 ein Singulettspektrum und muß folglich dem $2\,^1S$-Zustand zugeordnet werden.

Zu diesem letzten Ergebnis kommen wir aber auch durch Schluß von der reinen Molekültheorie her. Es entsteht nämlich aus der Zusammen-

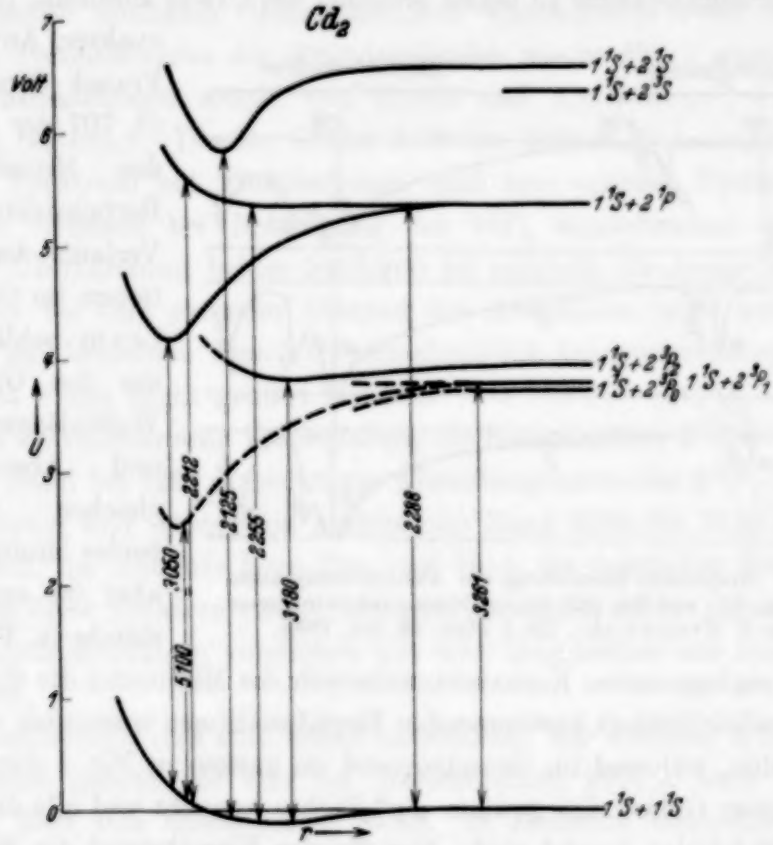


Fig. 1. Potentialkurvenschema des Cd_2.

führung eines normalen $1\,^1S$-Cd-Atoms mit einem $2\,^3S$-Atom kein Molekülzustand, der mit größerer Wahrscheinlichkeit mit dem Grundzustand des Cd_2 kombiniert als der ungestörte $2\,^3S$-Atomzustand. Dagegen entsteht aus der Zusammenführung des $2\,^1S$-Zustandes mit dem normalen Atom nach Mullikens Fall *c*[1]) ein Molekülzustand, dessen Kombination mit dem Grundzustand *nicht* verboten ist. Das diesem Singulettübergang entsprechende Spektrum darf sich nach dieser Theorie also nicht an die verbotene Atomlinie anschließen, sondern soll — in Übereinstimmung mit der

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 1, 1932.

Beobachtung am 2125-Band — nur in dem von ihr entfernten Teil eine merkliche Intensität besitzen. Für den von Cram diskutierten Triplettübergang umgekehrt müßte das Band sich im Gegensatz zur Beobachtung an die Atomlinie anschließen und in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft seine größte Intensität besitzen. Theorie und Beobachtung lassen also nur unsere Deutung als Singulettband $2\,^1S \longleftrightarrow 1\,^1S$ zu[1]).

Daß das Minimum dieses $1\,^1S + 2\,^1S$-Zustandes nicht genau über dem des Grundzustandes zu liegen braucht, wie Cram annimmt, folgt aus einer exakten Anwendung des Franck-Condon-Prinzips (S. 707 der vorhergehenden Mitteilung) unter Berücksichtigung des Verlaufs der Eigenfunktionen im Grundzustand. Cram schließt nämlich aus der Gleichheit der Wellenlängen in Emission und Absorption auf gleichen Kernabstand beider Minima. Nun sind aber im angeregten Zustande (s. Fig. 1) nur in dem engbegrenzten Kernabstandsbereich des Minimums die die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmenden Eigenfunktionen wesentlich von Null verschieden, während im Grundzustand im ganzen in Fig. 1 durch Pfeile angezeigten Gebiet eine gewisse $\psi\psi^*$-Dichte herrscht und alle diese Zustände von Molekülen besetzt sind. Nur für den Kernabstand des Minimums der angeregten Kurve aber ist das Produkt der Eigenfunktionen im oberen und unteren Zustande wesentlich von Null verschieden; nur dieser Übergang kann also in Emission wie in Absorption in einiger Intensität auftreten. Wir haben also hier ein Beispiel für den in der vorhergehenden Mitteilung S. 707 erwähnten Fall, daß wegen der gleichmäßigen Verteilung des Produkts Besetzungszahl mal Eigenfunktionsdichte über einen großen Kernabstands-

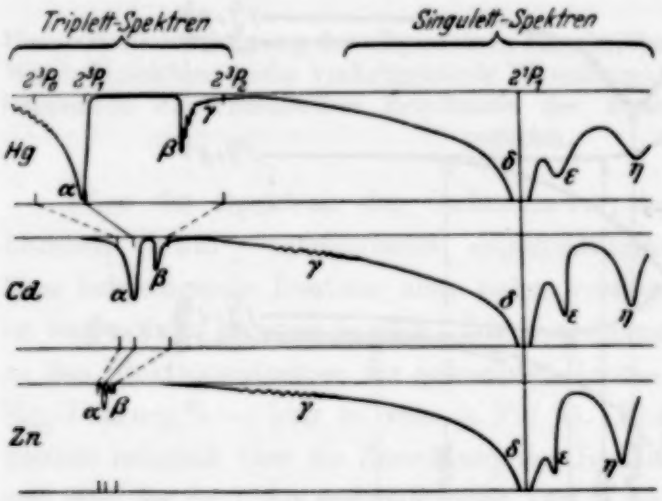


Fig. 2. Graphische Darstellung der Absorptionsspektren des Hg_2, Cd_2 und Zn_2 (mit kleiner Ergänzung entnommen aus S. Mrozowski, ZS. f. Phys. 62, 314, 1930).

[1]) Nach einer eingehenden Diskussion der Cadmiumfragen, für deren Ermöglichung ich den Herren Dr. Winans und Dr. Cram zu herzlichem Dank verpflichtet bin, haben beide Herren sich der hier vertretenen Auffassung angeschlossen.

bereich im Grundzustand das Franck-Condon-Prinzip keinen Schluß auf die Lage des oberen Minimums erlaubt.

Die Deutung der Cd_2-Spektren geht nun unter Berücksichtigung der in der vorhergehenden Mitteilung besprochenen allgemeinen Regeln völlig der der Hg_2-Bänder und -Kontinua[1]) analog, so daß wir bezüglich aller Einzelheiten auf die Behandlung der letzteren verweisen und nur einzelne Punkte, die beim Cadmium Schwierigkeiten zu machen scheinen, eingehender behandeln wollen (vgl. Fig. 1).

Da zwischen normalen Cadmiumatomen Valenzkräfte nicht wirken, verläuft die Potentialkurve des Grundzustandes wie in Fig. 1 gezeichnet. Die Dissoziationsenergie wurde von Kuhn und Arrhenius[2]) zu 0,08 $\pm$ 0,02 Volt bestimmt. Das im Gebiet 5100 bis 3800 Å beobachtete kontinuierliche Spektrum mit Fluktuationen muß dem stabilen Zustand des 2^3P_1-Terms, vielleicht bei Beteiligung des 2^3P_0 zugeschrieben werden. Eine solche Überlagerung beider Spektren ist möglich, da deren Wellenlängengebiete bei dem geringen Abstand der Atomterme nicht sehr verschieden zu sein brauchen. Durch Untersuchung der Anregungsbedingungen könnte diese Frage leicht geklärt werden.

Das als unsymmetrische Verbreiterung die Resonanzlinie $2\,^3P \longleftrightarrow 1\,^1S$ begleitende Band bei 3261 Å gehört zur Abstoßungskurve des $2\,^3P_1$-Terms, das in Emission und Absorption auftretende Band 3180 bis 3140 Å zum $2\,^3P_2$-Zustand, der also wie beim Hg_2 und HgA ein deutliches Minimum besitzt. Alle diese Spektren treten, wie schon erwähnt, beim Cadmium als Interkombinationsspektren verglichen mit dem Quecksilber nur noch sehr reduziert auf.

Die Singulettspektren sind besser untersucht. Zur stabilen Kurve des $2\,^1P$-Zustandes gehört das von der Resonanzlinie 2288 Å nach langen Wellen bis 3050 sich ausdehnende Band. In Emission erscheint es als Ganzes und zeigt dadurch seine Zugehörigkeit zu einem wohlausgebildeten Minimum der oberen Kurve. In Absorption tritt es bei niedriger Temperatur wegen des großen Unterschiedes der Kernabstände der Minima nur als langwellige Verbreiterung der Linie 2288 auf, um sich dann bei steigender Temperatur allmählich bis 3050 auszudehnen. Der in Fig. 1 gezeichnete Potentialkurvenverlauf ergibt sich also zwangsläufig. Das Band 2288 bis 2212 Å schreiben wir analog der Hg_2-Deutung der nach $2\,^1P$ dissoziierenden Abstoßungskurve zu. Über die Konstruktion des Verlaufs dieser Resonanzkurve (r^{-3}) aus den Beobachtungen über das 2212-Band gehen die An-

[1]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 529, 1933. — [2]) H. Kuhn u. S. Arrhenius, ZS. f. Phys. **82**, 721, 1933.

sichten noch auseinander. Wir wollen diese Frage, die in ähnlicher Weise bei anderen v. d. W.-Molekülen auftreten kann, im einzelnen behandeln.

Cram[1]) nimmt zur Deutung des 2212-Bandes ein durch Zusammenwirken von Resonanzabstoßung und geringer Valenzanziehung entstehendes Minimum an (Fig. 3), das aber wegen der Wellenlänge des Bandes ein halbstabiles, über der Asymptote der Potentialkurve liegendes Minimum sein muß. Die Eigenschaften eines solchen Minimums haben wir in der vorhergehenden Mitteilung S. 708 im Rahmen der allgemeinen Kurvendiskussion besprochen. Die beobachtete Struktur des Cd_2-Bandes 2288 bis 2212 Å vermag ein solcher Potentialkurvenverlauf u. E. nicht zu erklären. Wird das Intensitätsmaximum in Absorption bei 2212 Å nämlich, wie es von Cram geschieht, dem Übergang zu einem hoch am Potentialberg gelegenen Punkt (Fig. 3) zugeschrieben, so geht der Vorteil der Einführung des Potentialberges verloren, da an diesem Punkt die Eigenfunktionen denen eines stabilen Moleküls in keiner Weise mehr gleichen. Man würde also dort kein Absorptionsmaximum erhalten. Einem Übergang zum Minimum der oberen Kurve aber kann man das 2212-Band auch nicht zuschreiben, da es dann einen, den Übergängen zum Potentialberg entsprechenden kurzwelligen Ausläufer abnehmender Absorption besitzen müßte, während in Wirklichkeit eine ziemlich scharfe Grenze beobachtet wird.

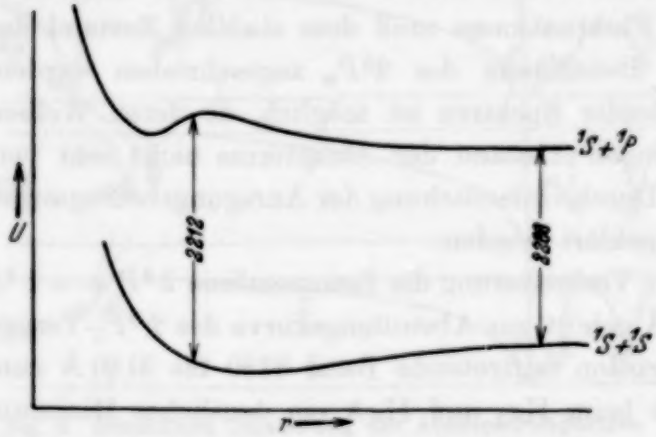


Fig. 3. Potentialkurvenschema zur Erläuterung von Crams Deutung der Cd_2-Bande 2288 bis 2212 Å.

Die von Cram zur Stütze seiner Deutung herangezogene Erscheinung der Reemission eingestrahlter Linien (Resonanzfluoreszenz) im Gebiet 2288 bis 2212 Å endlich ist u. E. kein Argument für die Annahme eines halbstabilen Minimums, da nach unseren Überlegungen S. 710 Fluoreszenzemission auch von Zuständen positiver Energie ausgehen kann. Wir umgekehrt schreiben das 2212-Band einer gewöhnlichen Resonanzabstoßungskurve zu, die (s. vorhergehende Mitteilung, Fall 3) schon bei größerem Kernabstand zu steigen beginnt als die Grundzustandskurve.

[1]) S. W. Cram, Phys. Rev. **46**, 205, 1934.

Da die kinetische Energie des Cd-Atoms bei der Versuchstemperatur von 600 bis 650° C der Dissoziationsenergie des Grundzustandes größenordnungsmäßig gleich ist, haben wir bei der Besetzung des Grundzustandes keine Bevorzugung der im Minimum liegenden Zustände, sondern diese wie auch die Zustände positiver kinetischer Energie mit $E_k < 0{,}1$ Volt sind ziemlich gleichmäßig besetzt. In Absorption erwarten wir also ein Band, daß sich von der Wellenlänge des Atomübergangs (2288 Å) nach kurzen Wellen zu ausdehnt, also ein Beispiel für Fall B der Übergangstypen S. 704 darstellt. Es besitzt nicht, wie gelegentlich wegen Nichtbeachtung der Besetzung der verschiedenen Zustände geschlossen worden ist, ein Maximum bei der Wellenlänge, die Übergängen vom Minimum der unteren Kurve aus entsprechen (2255 Å), sondern das Intensitätsmaximum liegt infolge der Steilheit der Potentialkurven sowie der Besetzung und dem Verlauf der Eigenfunktionen im Gebiet positiver Energie am kurzwelligen Ende bei 2212 Å, in voller Übereinstimmung mit dem Befund. Die Beobachtung von Winans[1]), daß bei beginnender Absorption auf der kurzwelligen Seite von 2288 zunächst nur der Teil 2212 ohne den Übergang nach 2288 auftritt, erklären wir also durch den Intensitätsunterschied, da der Kurvenverlauf und die zunehmende Steilheit der beteiligten Eigenfunktionen eine Energiekonzentration auf diesen sehr engen Spektralbereich bewirken. Wir fassen das 2212-Band also auf als Übergang vom Umkehrpunkt einer aperiodischen Bewegung im Grundzustand zum oberen Zustand und umgekehrt[2]).

In Emission erwarten wir eine ganz andere Intensitätsverteilung im Band 2288 bis 2212 Å. Hier haben wir hauptsächlich Übergänge von dem 0,1 Volt oder weniger über der Dissoziationsgrenze liegenden Teil der oberen Potentialkurve zum Grundzustand und erwarten daher ein kontinuierliches Band 2288 bis 2255, an das sich infolge der geringeren Besetzung der Zustände höherer Energie im angeregten Zustand ein kurzwelligerer Ausläufer abnehmender Intensität anschließen muß. Das ist aber nun gerade die Struktur des 2212-Bandes in Emission.

Wir benötigen also zu unserer Deutung der Cd_2-Spektren lediglich den normalen, mit unsern allgemeinen Regeln übereinstimmenden und von Hg_2 und anderen Fällen her wohlbekannten Potentialkurvenverlauf und sehen darin eine wesentliche Stütze unserer Überlegungen.

Karlsruhe, Juli 1935.

---

[1]) I. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929. — [2]) Vgl. wiederum die analoge Deutung der auf der kurzwelligen Seite einer Atomlinie liegenden Hg-Edelgasbänder durch Kuhn und Oldenberg (Phys. Rev. **41**, 72, 1932), sowie unsere theoretische Diskussion in der vorhergehenden Mitteilung.

Über das anomale Verhalten eines Vibrationsgalvanometers.

Von **L. M. Chatterjee** in Patna (Indien).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1935.)

Es wird ein anomales Verhalten eines Einfaden-Drehspulen-Vibrationsgalvanometers beobachtet. Die komplizierten Bewegungen des vom Galvanometerspiegel reflektierten Lichtfleckes werden photographisch aufgenommen und ihre Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten Wechselstromes untersucht und graphisch dargestellt.

Die einfache Theorie des Vibrationsgalvanometers mit einem Freiheitsgrad, nämlich der Möglichkeit der Drehung des beweglichen Systems um die Aufhängungsachse hat als erster Wenner[1]) eingehend untersucht. Bekanntlich ist ein solches Galvanometer, wenn man bei konstant gehaltener Eigenfrequenz des Instruments die Frequenz des angelegten Wechselstroms ändert, an der Resonanzstelle außerordentlich empfindlich. Es kann bei einem Vibrationsgalvanometer vorkommen, daß das System mechanisch und elektrisch bezüglich der Drehungsachse unsymmetrisch ist; dann wird die Bewegung des Systems nicht nur eine einfache Drehung um die Achse darstellen. Jones[2]) hat gezeigt, daß in derartigen Fällen mehrfache Resonanz möglich ist, und er gelangte zu Ergebnissen, die gut zu den Versuchen von Rosa und Grover[3]) stimmen; diese Forscher fanden, daß die Resonanzkurve eines Instruments mit zwei Freiheitsgraden zwei deutliche Maxima zeigte, die durch ein Gebiet geringer Empfindlichkeit voneinander getrennt waren. Mathematisch ist die Theorie analog der der elektrischen Resonanz zwischen zwei miteinander gekoppelten Stromkreisen. Eine andere Art eigentümlicher Asymmetrie, nämlich die asymmetrische Resonanz eines Vibrationsgalvanometers hat zuerst Waibel[4]) beobachtet; manchmal treten zufälligerweise zwei mögliche Amplitudenwerte gemeinsam mit einem instabilen Wert für eine gegebene Frequenz auf; ihre Erklärung und eingehende Untersuchung stammt von Appleton[5]). Butterworth[6]) hat die Theorie des bifilaren Schleifen- oder Duddellschen Vibrationsgalvanometers[7]) ausgearbeitet. Diese haben eine unendliche Anzahl normaler Schwingungsformen, zwischen denen die Beziehungen durch die re-

[1]) F. Wenner, Bull. Bur. Stand. **6**, 347, 1910. — [2]) R. L. Jones, Proc. Phys. Soc. (London) **35**, 67, 1923. — [3]) Rosa u. Grover, Bull. Bur. Stand. **1**, 298, 1905. — [4]) Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 161, 1923. — [5]) E. V. Appleton, Phil. Mag. **47**, 609, 1924. — [6]) S. Butterworth, Proc. Phys. Soc. (London) **24**, 75, 1912. — [7]) W. Duddell, ebenda **21**, 774, 1909.

lative Masse von Spiegel und Drähten gegeben sind. Es zeigt sich, daß, wenn die Masse des anzeigenden Teiles mäßig groß verglichen, mit der Masse der schwingenden Drähte ist, die höheren Oberschwingungen weitgehend gedämpft werden und das Instrument sich so verhält, als ob es nur einen Freiheitsgrad hätte. Hague[1]) betont, daß mit zu leichtem Spiegel die Drähte des Duddellschen Bifilar-Schleifengalvanometers sehr kompliziert schwingen können und daß der Lichtfleck, anstatt sich geradlinig über die Skale fortzubewegen, und damit ein leuchtendes Band zu bilden, geschlossene Kurven beschreiben kann, die Lissajouschen Figuren ähneln. Ähnliche Effekte treten auf, wenn die beiden Seiten der Schleife nicht miteinander in Resonanz stehen, was durch ungleiche Spannung oder unsymmetrische Anbringung des Spiegels an ihnen verursacht sein kann.

Wir haben hier im Institut ein Einfaden-Drehspulen-Vibrationsgalvanometer von der Firma Tinsley Co., London. Oberes und unteres Ende einer winzigen Spule sind an zwei dünnen Streifen aus Phosphorbronze befestigt, die über Rinnen in isolierenden Vorsprüngen, die Stege genannt werden, gespannt sind; diese Stege können gegeneinander bewegt werden. Das Ende des unteren Streifens ist an einen Stab an der Grundfläche angelötet, während das Ende des oberen Streifens an eine kleine Spiralfeder gelötet ist, deren Spannung durch Drehen einer Schraube im Deckel des Instruments verändert werden kann. So läßt sich die Spannung der Suspension gut einstellen, während die Länge des schwingenden Teiles durch Bewegung der beiden Stege verändert werden kann. Die aufgehängte Spule befindet sich im Felde des permanenten Magneten. Wird das Galvanometer an eine Wechselstromquelle konstanter Frequenz angeschlossen, so führt die Spule erzwungene Schwingungen dieser Frequenz aus und der vom Galvanometerspiegel reflektierte Lichtfleck, der auf eine Mattglasskale auffällt, wird zu einem geraden Bande auseinandergezogen. Beim Einjustieren des Abstandes zwischen den beweglichen Stegen auf Resonanzstellung wurde ein kritischer Zustand erreicht, in dem das Band sich plötzlich zu einer Ellipse auseinanderzog; bei weiterer Bewegung der Stege in derselben Richtung ging die Ellipse wieder in das Band über. Dieselbe Erscheinung kann man beobachten, wenn man Spannung und Länge des schwingungsfähigen Teiles der Aufhängung konstant hält und langsam die Frequenz des Wechselstromes ändert. Es zeigt sich, daß bei einer Änderung der Länge der Aufhängung zwischen den Stegen oder einer Änderung der Spannung die Stromfrequenz entsprechend geändert werden

[1]) B. Hague, Alternating Current Bridge Methodes 1932, S. 197.

muß, wenn man diesen kritischen Zustand, in dem das leuchtende Band in eine Ellipse übergeht, erreichen will.

Versuchsanordnung. Zur eingehenden Untersuchung der Erscheinung wurde ein normaler Vakuumröhrensender als Wechselstromquelle für das Vibrationsgalvanometer benutzt. Ein veränderlicher Luftkondensator mit maximal 1200 Mikro-Mikrofarad im Schwingungskreis des Senders erwies sich zur Änderung der Frequenz in ganz kleinen Schritten sehr brauchbar. Die Wechselstromfrequenz wurde mit der Campbellschen Frequenzbrücke[1]) unter Verwendung eines Standard-Glimmerkondensators und einer veränderlichen Standardgegeninduktanz gemessen. Da die Brücke zur Messung ganz kleiner Frequenzänderungen nicht recht geeignet ist, wurden die kleinen Frequenzänderungen, die kleinen Änderungen der Kapazität des Schwingungskreises des Senders entsprechen, durch Interpolation aus proportionalen Teilen berechnet. Z. B. war die gemessene Frequenz mit einer Kapazität von 0,090 Mikrofarad im Schwingungskreis zu 799,8 und mit 0,091 Mikrofarad zu 795,4 gemessen. Daher ergab sich für eine Kapazität von 0,0902 Mikrofarad für die Frequenz durch geradlinige Interpolation 798,92. Der Sender hatte zwei einzelne mit der Induktanz des Schwingungskreises lose gekoppelte Spulen. Die eine war zur Messung der Frequenz mit der Brücke verbunden, und die andere mit dem Vibrationsgalvanometer. Da die Frequenz des Senders in gewissen Grenzen von der Leistung abhängt, wurde der Strom zur Frequenzmessung der Brücke und zum Verursachen der Lichterscheinung dem Galvanometer gleichzeitig zugeführt.

Als Lichtquelle diente eine Punktlichtlampe; der vom Galvanometerspiegel reflektierte Lichtfleck fiel auf ein Stück Millimeterpapier, das auf einem Reißbrett befestigt war. Wenn das Galvanometer unter Strom war, zog sich der Lichtfleck im allgemeinen zu einem Band auseinander und die Richtung, in der sich dieses Band für gewöhnlich erstreckte, wird im folgenden als „richtige Achse" bezeichnet werden. Das Reißbrett wurde so geneigt, daß die Abszissenrichtung des Millimeterpapiers dieser richtigen Achse parallel war. Dann wurde durch Änderung der Kapazität im Senderschwingungskreis allmählich die Frequenz des Wechselstroms verändert. Beim Überschreiten einer bestimmten Frequenz, nämlich 768 Perioden pro sec begann das Band sich aus der richtigen Richtung herauszudrehen. Die Neigung wurde immer größer, bis das Band sich bei der Frequenz 789,2 zu einer sehr flachen Ellipse verbreiterte (vgl. Fig. 5). Bei weiterer Vermehrung der Frequenz wurde die Ellipse dicker, d. h. die kleinere Achse

[1]) A. Campbell, Proc. Phys. Soc. (London) **21**, 80, 1907.

wurde länger und länger, während gleichzeitig die große Achse sich gegen die oben definierte richtige Richtung immer schiefer stellte; bei der Frequenz 791 erreichte diese Neigung ein Maximum. Danach begann die Neigung mit zunehmender Frequenz sehr schnell wieder abzunehmen und bei der Frequenz 793,7 war die große Achse des elliptischen Lichtfleckweges wieder genau parallel der richtigen Achse (vgl. Fig. 9). Wurde die Frequenz des das Galvanometer durchfließenden Stromes weiter gesteigert, so begann die große Achse der Ellipse sich in der entgegengesetzten Richtung immer stärker zu neigen, bis zu einem Maximum, das bei 795,9 erreicht wurde. Dann begann die Neigung wieder abzunehmen und bei der Frequenz 798 fiel die Ellipse in ein geneigtes Band zusammen. Die Neigung des Bandes wurde allmählich mit steigender Frequenz geringer und schließlich war bei 808,7 das Band der richtigen Achse wieder parallel, hatte also seine normale Lage wiedergefunden. Der Neigungswinkel des leuchtenden Bandes oder der großen Achse für den Fall, daß das Band zu einer Ellipse auseinander gezogen war, wurde folgendermaßen gemessen. In Fig. 1 sei aa' die Lage des leuchtenden Bandes oder der großen Ellipsenachse und cc' die Richtung der richtigen Achse. Dann ist

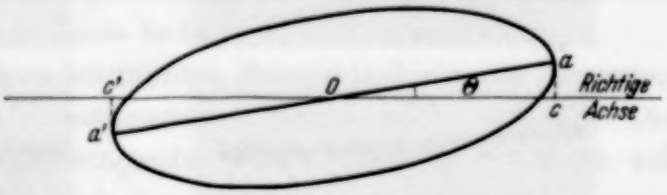


Fig. 1.

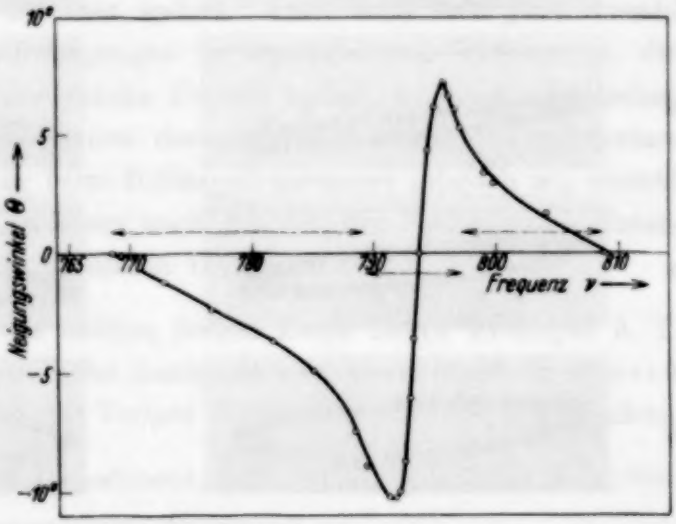


Fig. 2. Abhängigkeit der Neigung von der Frequenz.

$$\sin \Theta = \frac{a\,c}{o\,a} = \frac{a'\,c'}{o\,a'} = \frac{a\,c + a'\,c'}{o\,a + o\,a'} = \frac{a\,c + a'\,c'}{a\,a'}$$

oder Θ, der Neigungswinkel, gleich arc sin $\frac{a\,c + a'\,c'}{a\,a'}$. Die Höhe $a\,c$ bzw. $a'\,c'$ der Enden a und a' über der richtigen Achse, sowohl wie die Länge aa' wurden gemessen, woraus Θ berechnet wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen. Die Untersuchung wurde über ein Frequenzgebiet von 765 bis 810 erstreckt, während die Resonanzfrequenz für die benutzte Spannung und Länge der Aufhängung

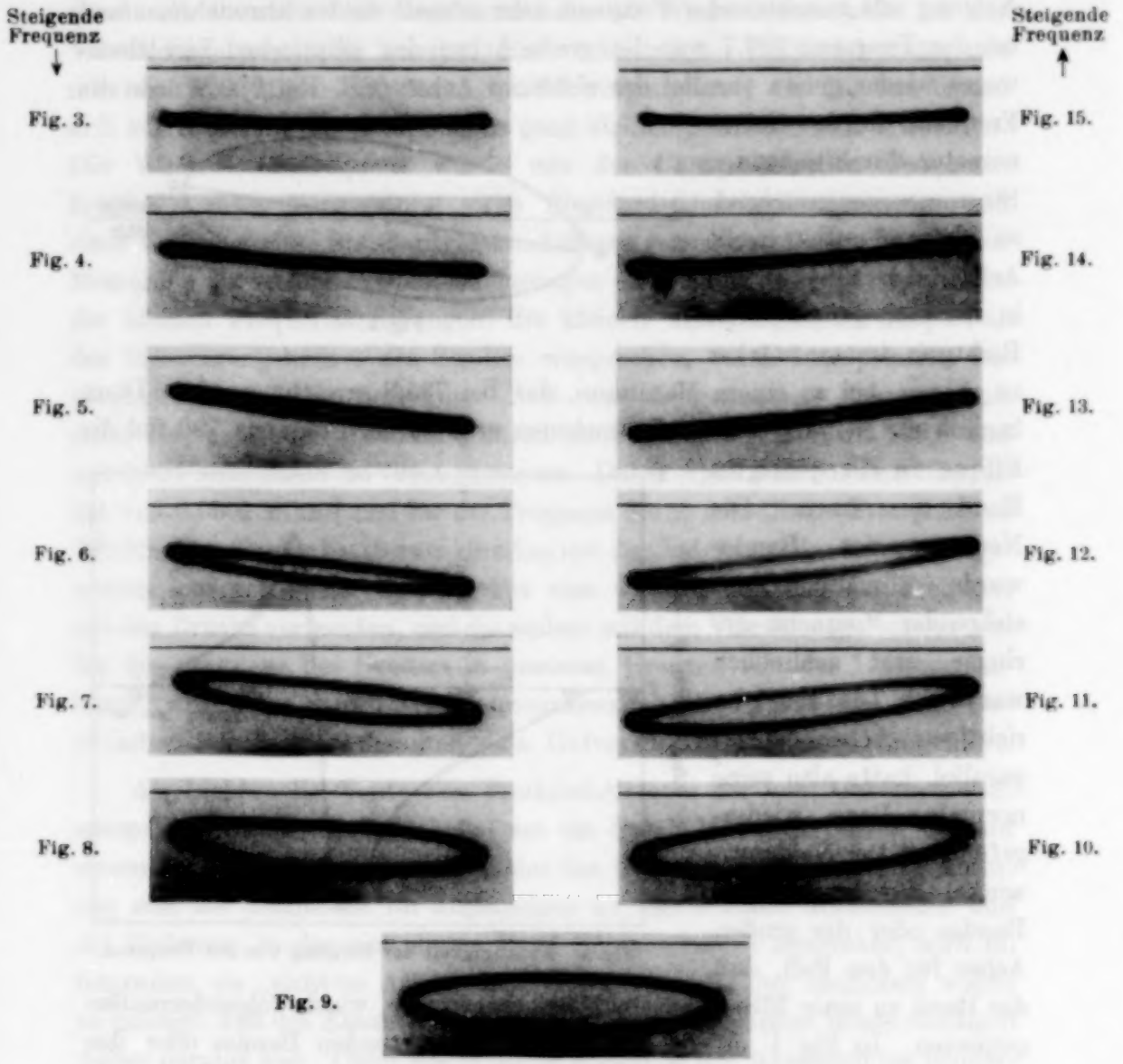


Fig. 3 bis 15. Photographische Aufnahmen der Erscheinung.

bei 830 lag. In den in Fig. 2 durch (------) bezeichneten Gebieten stellt der Lichtweg ein geneigtes Band dar, während das durch (——) bezeichnete Gebiet das des elliptischen Lichtweges ist. Genau die gleichen Erscheinungen wurden beobachtet, wenn Spannung und Länge der Aufhängung ein anderer Wert gegeben wurde; natürlich mußte dann auch das Frequenzgebiet des Stromes, der die Erscheinung verursacht, entsprechend geändert werden.

Bei den photographischen Aufnahmen der Lichterscheinung wurde die Kante des Rahmens, in dem sich das Bromidpapier befand, der oben definierten richtigen Achse parallel gemacht; nachdem das Papier belichtet und entwickelt war, wurde mit chinesischer Tusche eine Linie parallel der Rahmenkante gezogen. Die Aufnahmen sind als Fig. 3 bis 15 in der Reihenfolge steigender Frequenzen wiedergegeben. Man sieht deutlich, wie das Band oder die große Ellipsenachse ihre Neigung gegen die parallel zur richtigen Achse gezogene Linie ändert.

Es ist also innerhalb eines bestimmten Frequenzgebietes die Bewegung der Spule des unifilaren Vibrationsgalvanometers völlig anomal. Die Elliptizität des Weges des schwingenden Lichtfleckes weist deutlich auf das Vorhandensein von zwei einfachen Schwingungen gleicher Frequenz, die senkrecht aufeinanderstehen, hin. Die Neigungsänderung des Bandes oder der großen Ellipsenachse bedeutet, daß die Phasendifferenz zwischen den beiden senkrecht aufeinanderstehenden Schwingungen sich mit der Frequenz des angelegten Stromes ändert. Auch setzt sich jede Anzahl einfacher harmonischer Schwingungen in verschiedenen Richtungen, die verschiedene Phase aber die gleiche Periode haben, zu einer elliptischen Bewegung zusammen. Dies deutet darauf hin, daß eine kompliziertere Schwingungsweise nicht nur beim Bifilargalvanometer möglich ist, worauf Hague hingewiesen hatte, sondern nach Ausweis der vorliegenden Untersuchung auch bei einzelnen unifilaren Galvanometern.

Zum Schluß möchte ich meinen besten Dank Herrn Prinzipal A. T. Mukherjee für seine freundliche Anregung und Herrn Prof. K. Prasad für sein hilfreiches Interesse am Verlauf dieser Untersuchung aussprechen.

Patna (Indien), Physics Department, Science College, den 29. Mai 1935.

Beugungsversuche mit langsamen Elektronen an Bleiglanz, Pyrit und Grauspießglanz über die Änderung der Kristallflächen von Halbleitern durch Elektronenbeschießung und über den Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Beugungskurven.

Von **R. Suhrmann** und **H. Haiduk** *) in Breslau.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1935.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mittels deren man die Intensität eines schwachen (10^{-7} Amp.) unter einem bestimmten Winkel auf eine Kristallfläche auftreffenden und an ihr reflektierten (10^{-9} Amp.) Elektronenstrahls in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung der Elektronen innerhalb weniger Sekunden photographisch registrieren kann. Mit Hilfe dieser Anordnung werden die Elektronenbeugungskurve an einer auf einen Pyritkristall aufgedampften Wismutfläche sowie die Beugungskurven an einer Bleiglanz- und einer Pyritkristallfläche vor und nach dem Bombardement mit langsamen Elektronen (10^{-5} Amp.) aufgenommen. Durch die Elektronenbeschießung verschwinden die vorher deutlich ausgeprägten Beugungsmaxima; nach einigen Stunden kommen sie jedoch allmählich wieder zum Vorschein. Diese Erscheinung wird durch eine zeitweise Störung des oberflächlichen Kristallgitters durch die in der Nähe der Kationen angelagerten Elektronen gedeutet. — An einer Pyrit- und einer Grauspießglanzkristallfläche wird die Beeinflussung der Beugungskurven durch Abkühlung und Erwärmung zwischen 93° abs. und 473° abs. studiert. Die Beugungsmaxima treten im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen etwas steiler hervor.

1. Problemstellung.

Werden Halbleiteroberflächen mit Elektronen bombardiert, so weisen sie unmittelbar nach dem Bombardement ein um einige Volt negativeres *Kontaktpotential* auf, das je nach der Art des Halbleiters innerhalb einiger Minuten oder einiger Stunden wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Solche reversible Änderungen des Kontaktpotentials wurden von Fleischmann[1]) an Ag_2S- und CuO-Oberflächen, von Leo[2]) an CuO-, Cu_2O- und Ag_2S-Oberflächen beobachtet.

Andererseits stellten Waibel und Schottky[3]) fest, daß die zu Trockengleichrichtern und Sperrschichtphotozellen benutzten Cu_2O-Schichten ihre *Gleichrichterwirkung* durch Oberflächenreinigung mit einem Sandstrahlgebläse verlieren und durch darauffolgendes Elektronenbombardement

*) Nach der von der Technischen Hochschule Breslau (Fakultät f. Stoffwirtschaft) angenommenen Dissertation von H. Haiduk.

[1]) R. Fleischmann, Ann. d. Phys. **5**, 73, 1930. — [2]) W. Leo, ebenda **9**, 347, 1931; **15**, 129, 1932. — [3]) F. Waibel u. W. Schottky, Naturwissensch. **20**, 297, 1932; Phys. ZS. **33**, 583, 1932.

wiedergewinnen. Die durch Elektronenbeschießung hervorgerufene Veränderung der Oberfläche scheint also deren Sperrwirkung zu bedingen. Da die Sperrschicht eine endliche Dicke von etwa 10^{-5} cm besitzt und sich durch Anätzen beseitigen läßt, dürfte sie nicht durch eine rein physikalische Aufladung, sondern durch eine mehr chemische Veränderung der Oberfläche zu erklären sein.

Auch die an den Oberflächen leitender Metallverbindungen gefundenen reversiblen Kontaktpotentialänderungen sollten hiernach nicht allein durch eine negative Aufladung der Oberflächen gedeutet werden können. Um diese Vermutung zu prüfen und damit gleichzeitig den Mechanismus der Gleichrichterwirkung einer Erklärung näher zu bringen, untersuchten wir die Veränderung, die leitende Metallverbindungen durch Elektronenbombardement erfahren, indem wir Elektronenbeugungsversuche vor und nach dem Beschießen mit Elektronen an PbS-, FeS_2- und Sb_2S_3-Kristallflächen durchführten[1]).

2. *Versuchsmethode.*

Die *Untersuchungsmethode* bestand in der Ermittlung der Intensität des reflektierten, unter einem bestimmten Winkel einfallenden Elektronenstrahls bei konstantem Reflexionswinkel und variierter Beschleunigungsspannung der auffallenden Elektronen. Aus der Lage und Form der Beugungsmaxima konnten Schlüsse über die Veränderung der untersuchten Kristalloberfläche gezogen werden.

Da eine Veränderung der Kristallfläche durch den Beugungs-Elektronenstrahl vermieden werden mußte, durfte dessen *Intensität* nur *sehr gering* sein und nur kurze Zeit auf die Oberfläche einwirken. Wir verwendeten daher nicht die übliche Methode[2]), bei welcher die Intensität des reflektierten Elektronenstrahls direkt mit einem Fadenelektrometer punktweise in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung gemessen wird, sondern verstärkten den durch den reflektierten Elektronenstrahl an einem Hochohmwiderstand hervorgerufenen Spannungsabfall mittels einer Röhrenanordnung und gaben ihn erst dann auf ein Fadenelektrometer. Der Ausschlag des Fadens konnte mittels einer Registriertrommel aufgezeichnet werden, die mit dem Potentiometer für die Beschleunigungsspannung des auf den Kristall auftreffenden Elektronenstrahls gekoppelt war. Auf diese Weise war es möglich, die Beugungskurve, deren Aufnahme nach der üblichen Methode gewöhnlich mehrere Stunden beansprucht, mit einem *einfallenden* Elektronenstrahl von nur 10^{-7} Amp. innerhalb von 10 sec aufzu-

[1]) Eine kurze Vorveröffentlichung ist in der Phys. ZS. **34**, 878, 1933 erschienen. — [2]) Z. B. E. Rupp, Ann. d. Phys. **1**, 801, 1929; **5**, 453, 1930.

zeichnen. In den Zwischenzeiten und während sich die den Elektronenstrahl liefernde Glühkathode einbrannte, schoben wir eine Hilfselektrode vor den Kristall, so daß dieser nur während der 10 sec dauernden Messung dem Beugungs-Elektronenstrahl ausgesetzt war.

Um die oben erwähnte Veränderung der Kristalloberfläche hervorzurufen, bombardierten wir sie etwa 5 Minuten lang mit 10^{-5} Amp. bei 100 Volt Beschleunigungsspannung. Vor und nach dem Bombardement wurde die Beugungskurve in der geschilderten Weise aufgenommen.

3. Versuchsanordnung.

a) Untersuchungsgefäß. Das Untersuchungsgefäß mit der Elektronenbeugungsanordnung ist in Fig. 1 abgebildet. Der Kristall K ist mittels

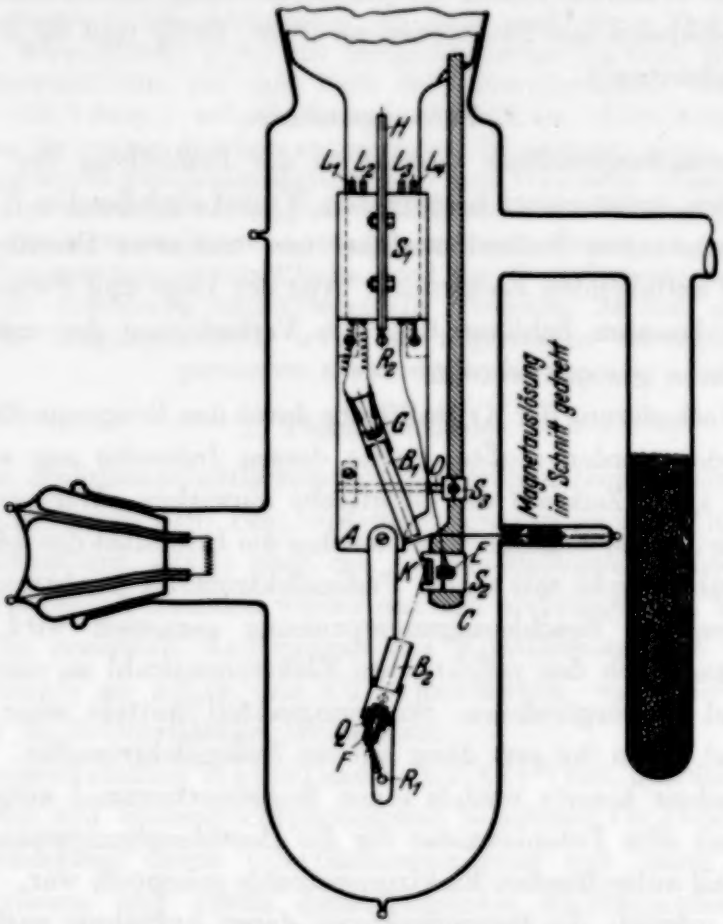


Fig. 1. Untersuchungsgefäß.

einer Schelle S_2 an einem Glaskölbchen C befestigt, das durch ein Röhrchen von oben her mit flüssiger Luft gefüllt oder durch eine kleine Glühspirale elektrisch geheizt werden kann.

Auf eine Grundplatte A aus Nickel sind der *Emissionszylinder* GB_1 und der Auffänger B_2F für den reflektierten Strahl aufmontiert. In dem mit der Grundplatte fest verbundenen Zylinderkörper aus Nickel befindet sich die Glühkathode G, die aus einem zu einer Spirale aufgewickelten Wolframdraht von 0,15 mm Durchmesser und 7 mm Länge besteht und gegen den Zylinderkörper durch Glas isoliert ist. An den Zylinderkörper ist der Blendenzylinder B_1 angesetzt, ein Hohlzylinder aus Nickel von 35 mm Länge und 8 mm Durchmesser, dessen beide Deckflächen mit je einem Blendenloch von 0,5 mm Durchmesser versehen sind.

Der *Auffänger* besteht aus dem auf der Grundplatte befestigten Zylinderkörper, dem Blendenzylinder B_2 und dem durch den Quarzring Q vom Zylinderkörper isolierten Auffangkäfig F, die ebenfalls aus Nickel hergestellt sind. Der Blendenzylinder B_2 ist ein Hohlzylinder von 15 mm Länge und 10 mm Durchmesser. Die in den beiden Deckflächen befindlichen Blendenlöcher haben je 0,6 mm Durchmesser. Die Abführung der in F aufgefangenen Elektronen besorgt ein gegen sämtliche Teile durch Quarz isolierter Draht R_1R_2H. Um elektrostatische Störungen durch die flüssige Luft zu vermeiden, sind das Kölbchen C und das Glasröhrchen von außen versilbert. Sie befinden sich auf dem gleichen Potential wie der Kristall. Kölbchen und Kristall sind durch das Glasstäbchen D und die Nickelschelle S_3 mit der Grundplatte starr verbunden.

Zur Temperaturmessung des Kristalls dient ein bei E festgeklemmtes Kupfer-Konstantanthermoelement, dessen Drähte gleichzeitig zur Erdung des Kristalls benutzt werden. Die Grundplatte A mit ihren Einzelteilen ist mittels der Schelle S_1 an einem Schliff befestigt, der von oben in das Untersuchungsgefäß eingesetzt werden kann. Das Kölbchen C mit dem Kristall und dem Röhrchen werden mit Hilfe eines kleinen Schliffes in den Hauptschliff eingeführt. Als Dichtungsmittel wurde im Vakuum ausgekochter Wachs-Kolophoniumkitt verwendet.

Vor dem Einsetzen des Hauptschliffs wurden die auf der Grundplatte befindlichen Teile mittels eines Lichtstrahls derart gegeneinander justiert, daß sich die Achsen der beiden Blendenzylinder B_1 und B_2 in bezug auf die Kristalloberfläche genau in Reflexionsstellung befanden. Der eingestellte Winkel $2\,\vartheta$ zwischen beiden Zylindern wurde nach Beendigung des betreffenden Versuchs durch Anlegen eines Winkelmessers an die Zylinder bis auf etwa 1^0 genau bestimmt. Da die Zylinder zentrisch gedreht und durchbohrt waren, konnte man diese Methode anwenden.

Vor die vordere Öffnung des Blendenzylinders B_1 kann durch eine Magnetspule von außen her eine kleine *Hilfselektrode* geschoben werden,

welche außerhalb der eigentlichen Meßzeit störende Aufladungen des Kristalls verhindert und die aus dem Blendenzylinder austretende Elektronenmenge zu messen gestattet.

An dem Untersuchungsgefäß ist dem Kristall gegenüber ein Schliff angebracht, von dem aus der Kristall z. B. mit einem Metall bedampft werden kann. Das ganze Gefäß ist an der Innenseite mit einem geerdeten Silberbelag versehen. Zur Verbesserung des Vakuums dient ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr mit Adsorptionskohle. Sämtliche Metallteile der Apparatur wurden aus *vakuumgeschmolzenem* Metall hergestellt.

b) Schaltschema. Das Schaltschema ist aus Fig. 2 ersichtlich. Es umfaßt den *Heizstromkreis* der Glühkathode G in dem Untersuchungsgefäß R,

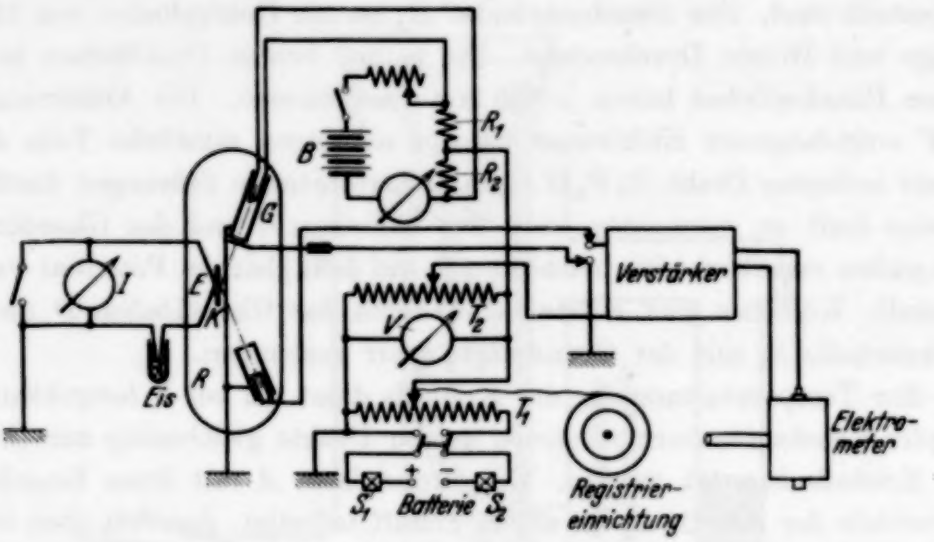


Fig. 2. Schaltschema.

den *Meßkreis* für den Elektronenstrom mit dem Verstärker und dem Elektrometer, den Stromkreis zur Herstellung der *Beschleunigungsspannung*, die am Voltmeter V abgelesen wird und den Schaltkreis zur Messung der *Kristalltemperatur* mittels des Zeigergalvanometers J. Dieser Schaltkreis dient gleichzeitig zur Erdung des Kristalls K.

Im Heizkreis ist B eine Akkumulatorenbatterie von 12 Volt. Der Heizstrom betrug 2 bis 3 Amp. Die Widerstände R_1 und R_2 von je 1200 Ω werden zur Herstellung einer künstlichen Fadenmitte verwendet, an welcher der negative Pol der Beschleunigungsspannung liegt, deren positiver Pol ebenso wie die beiden Blendenzylinder geerdet ist. Zur Herstellung der Beschleunigungsspannung wurde die Institutsbatterie von 180 Volt über das Potentiometer T_1 von 5400 Ω und zwei Sicherungen S_1 und S_2 kurz-

geschlossen. Der von Hand aus bewegte Griff von T_1 betätigt mit Hilfe eines Schnurzuges gleichzeitig die Trommel der Registriereinrichtung.

Das Potentiometer T_2 von 6900 Ω dient zur Einstellung einer *Gegenspannung* am Auffangekäfig, welche die Elektronen zu großen Geschwindigkeitsverlustes fernhalten soll. Die Gegenspannung beträgt einen gewissen konstanten Bruchteil, in unserem Fall 0,13, der Beschleunigungsspannung. Eine größere Gegenspannung ließ zwar die einzelnen Beugungsmaxima noch schärfer hervortreten, verringerte aber die Meßströme zu sehr. Die Zuleitungen vom Untersuchungsgefäß zum Verstärker sind elektrostatisch geschützt.

c) Verstärkeranordnung. Zur Verstärkung des vom Auffänger aufgenommenen Elektronenstroms diente der in Fig. 3 wiedergegebene *Zwei-*

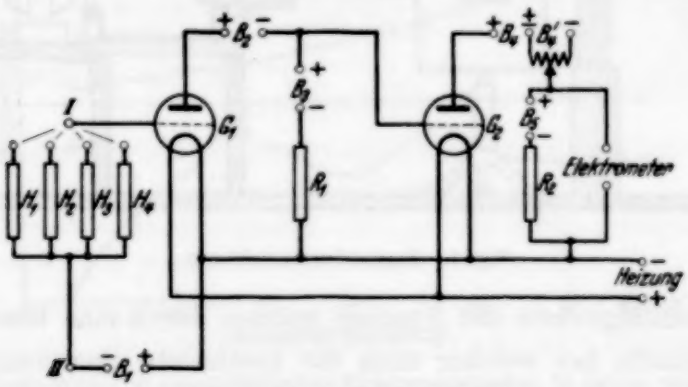


Fig. 3. Verstärkeranordnung.

röhrenverstärker. Am Gitter der Eingangsröhre G_1 liegt ein Hochohmwiderstand H_1, H_2, H_3 oder H_4, der $1 \cdot 10^6$, $2 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^6$ oder $10^7\,\Omega$ besitzt. Der Anodenstrom der Röhre G_2 fließt über den Widerstand R_2 ab. Der durch den Ruhestrom der Röhre G_2 an R_2 erzeugte Spannungsabfall wird durch die von 0 bis 80 Volt veränderliche Spannung B_5 kompensiert. Der Ausschlag des Elektrometerfadens ist also der durch die Aufladung des Auffängers hervorgerufenen Änderung des Anodenstromes der Röhre G_2 proportional und damit ein Maß für die Größe des reflektierten Elektronenstrahls im Untersuchungsgefäß.

Als Verstärkerröhre G_1 wurde die Röhre RE 054 mit $D = 0{,}03$ und $R_i = 6 \cdot 10^5\,\Omega$ und als G_2 die Röhre RE 154 mit $D = 0{,}2$ und $R_i = 8 \cdot 10^3\,\Omega$ verwendet. Die Widerstände R_1 und R_2 betrugen je $10^6\,\Omega$; B_1 betrug 4 Volt, B_2 200 Volt, B_3 60 Volt, B_4 200 Volt und B_4' konnte mit Hilfe eines Spannungsteilers variiert werden.

Der Verstärkungsfaktor betrug etwa 100, die Empfindlichkeit der Meßanordnung etwa $2 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skt.

d) Registriereinrichtung. Die Registriereinrichtung ist in Fig. 4 schematisch abgebildet. Der Elektrometerfaden wird auf einen horizontalen Spalt von 0,1 mm Weite projiziert, hinter dem sich eine das Photopapier tragende Walze befindet. Bei ruhender Walze erscheint also nach der Entwicklung auf dem Papier ein dunkler Strich mit einem *hellen Schattenpunkt.*

Die Walze wird nun durch den oben erwähnten am Potentiometerknopf (von T_1 in Fig. 2) befestigten Seilzug gedreht, während man die Beschleunigungsspannung durch Verschieben des Knopfes variiert. Der Schattenpunkt zeichnet deshalb auf dem Papier direkt die *Beugungskurve*

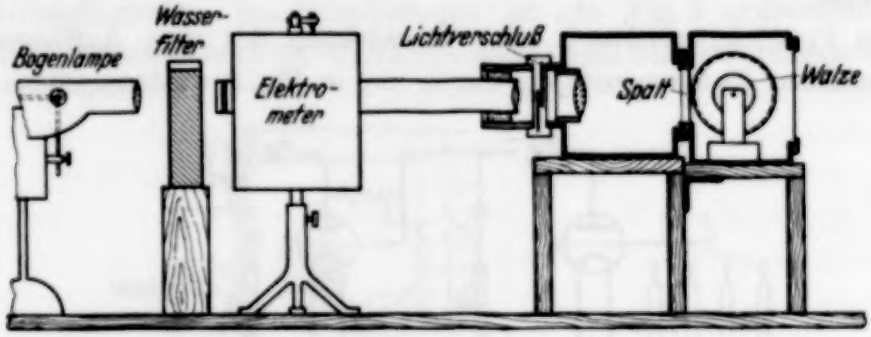


Fig. 4. Registriereinrichtung.

auf. Die Spannungswerte der Abszisse wurden durch eine besondere *Eichmessung* ermittelt, bei welcher man für bestimmte Spannungswerte Belichtungsmarken auf dem Photopapier anbrachte.

Der die Walze umgebende Kasten ist durch zwei Schieber abgeschlossen. Der vor dem Spalt befindliche Schieber wurde kurz vor der Aufnahme herausgeschoben, der rückwärtige verschließt die Öffnung, durch welche die Walze dem Kasten entnommen wird. Der Walzenkasten hängt wie eine Kassette an der übrigen Apparatur und kann als Ganzes von ihr abgetrennt und in der Dunkelkammer aufnahmebereit gemacht werden. An seine Stelle kann man eine Mattscheibe einschieben, auf der man die zu ermittelnde Beugungskurve unmittelbar zu beobachten vermag.

Der zwischen Elektrometerokular und Vorsatzlinse befindliche Lichtverschluß wurde nur während der Dauer eines Versuchs geöffnet.

4. Durchführung der Messungen.

Nach dem Justieren der Beugungsapparatur wurden die Schliffe eingesetzt und Untersuchungsgefäß, Wolframdraht mit Emissionszylinder und Adsorptionskohle soweit wie möglich ausgeheizt. Während der bei laufender Pumpe vorgenommenen Versuche zeigte der Mc Leod stets Klebvakuum an. Vor der Aufnahme einer Beugungskurve wurde diese

auf der Mattscheibe beobachtet und die Empfindlichkeit der Meßapparatur derart eingestellt, daß der Elektrometerfaden bei maximalem Ausschlag im Gesichtsfeld blieb. Während die Ordinate des Photogramms (der Elektrometerausschlag) nur im relativen Maße bekannt zu sein brauchte, mußte die Abszisse (die Beschleunigungsspannung) möglichst genau bestimmt werden. Die hierzu nötige Eichung wurde zu Beginn und nach Abschluß sämtlicher Versuche in folgender Weise durchgeführt. Man stellte am Spannungsteiler T_1 (Fig. 2) eine gemessene Spannung ein und öffnete kurzzeitig den Lichtverschluß der Registriereinrichtung. Aus dem er-

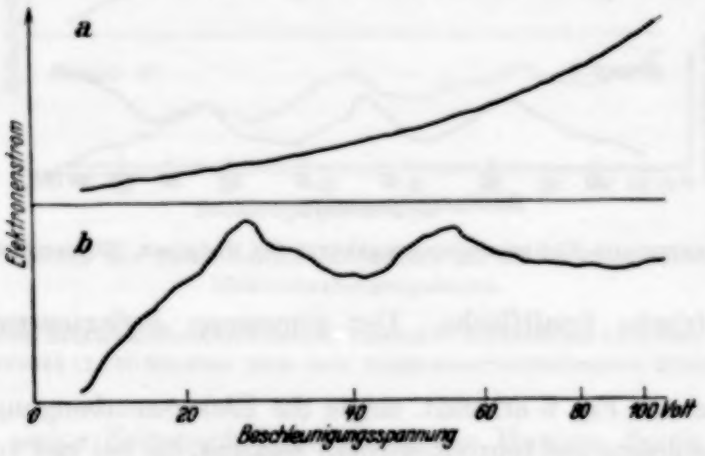


Fig. 5. Registrierkurven: a) des auffallenden Elektronenstroms; b) des an einer Wismutfläche reflektierten Elektronenstroms.

mittelten Zusammenhang zwischen der Entfernung der Abszissenwerte vom Nullpunkt auf dem Photogramm und der eingestellten Spannung ergab sich die Eichkurve, welche für jeden Abszissenwert der Beugungskurven die zugehörige Beschleunigungsspannung lieferte. Sie war zu Beginn und am Ende der Messungen innerhalb der Meßfehler dieselbe. Kleine Spannungsschwankungen der Potentiometerbatterie wurden von Versuch zu Versuch durch Ermittlung des entsprechenden Faktors bestimmt und berücksichtigt.

Fig. 5 zeigt im oberen Teil den auf die Kristalloberfläche *auffallenden Elektronenstrom* in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung; er betrug maximal (bei der höchsten Spannung) $8 \cdot 10^{-7}$ Amp., bei 10 Volt etwa $1 \cdot 10^{-7}$ Amp. und zeigt eine mit der Spannung monoton ansteigende Kurve. Die untere Kurve von Fig. 5 wurde an einer auf eine Pyritkristallfläche im Hochvakuum aufgedampften kompakten *Wismutschicht* erhalten. Der reflektierte Strom betrug bei dieser und bei den anderen Beugungskurven im Maximum etwa $3 \cdot 10^{-9}$ Amp. Der unter dem Einfallswinkel reflektierte

Strom betrug also in den Maximis etwa $^1/_{100}$, im Untergrund etwa $^1/_{300}$ des auf den Kristall auffallenden Stromes. Der Einfallswinkel war bei der Wismutmessung $\vartheta = 71^0\,30'$. Die Kurve des einfallenden Elektronenstrahls wurde mittels der vor dem Emissionszylinder befindlichen Hilfselektrode je einmal bei jedem neuen Kristall aufgenommen und zeigte immer denselben monoton ansteigenden Verlauf.

5. *Messungsergebnisse und ihre Deutung.*

a) Einfluß des Elektronenbombardements auf die Beugungskurve. Bleiglanz. Die beugende Fläche des Bleiglanzkristalls war eine sehr schön

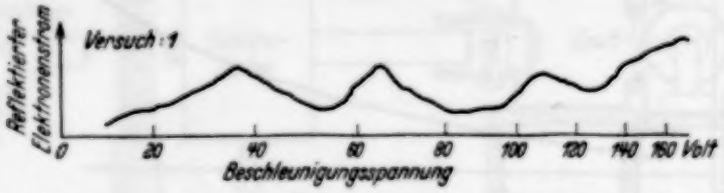


Fig. 6. Registrierte Elektronenbeugungskurve für Bleiglanz (Zimmertemperatur).

spiegelnde, frische Spaltfläche. Der gemessene *Reflexionswinkel* betrug $\vartheta = 67^0\,15'$.

Wie man aus Fig. 6 erkennt, zeigte die Elektronenbeugungskurve vier deutlich ausgeprägte gut reproduzierbare Maxima, die bei vier verschiedenen bei Zimmertemperatur aufgenommenen Kurven die aus Tabelle 1 ersichtlichen Voltlagen aufwiesen.

Tabelle 1. Beugungsmaxima an einer Bleiglanzspaltfläche bei 293° abs.

Nr. des Versuchs	Beschleunigungsspannung V in Volt			
1	38,1	67,2	109,9	173,6
6	38,0	66,5	111,0	170,0
8	38,5	67,4	111,0	173,2
11	38,0	67,1	112,0	173,4
Mittel:	38,2	67,1	111,0	172,6

Um den *Einfluß der Elektronenbeschießung* zu studieren, wurde der aus dem Emissionszylinder austretende Elektronenstrom durch Temperaturerhöhung der Wolframkathode auf $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp. gesteigert und die Kristalloberfläche bei 100 Volt Beschleunigungsspannung 5 Minuten lang bombardiert. Unmittelbar darauf wurde mit schwacher Elektronenstromstärke eine Beugungskurve aufgenommen. Wie man aus der mittleren Kurve der Fig. 7 ersieht, sind die Beugungsmaxima durch das Elektronenbombardement fast vollständig zum Verschwinden gebracht worden. Nach einiger Zeit kamen sie jedoch allmählich wieder zum Vorschein. Bei der unteren Kurve in Fig. 7 sind z. B. $1^1/_2$ Stunden seit dem Bombardement verstrichen; die obere Kurve wurde einen Tag nach einem vorangehenden Elektronen-

bombardement aufgenommen. Das Beseitigen der Maxima durch Elektronenbombardement wurde mehrere Male wiederholt. Sie traten immer wieder bei denselben Voltlagen auf, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, deren 8. und

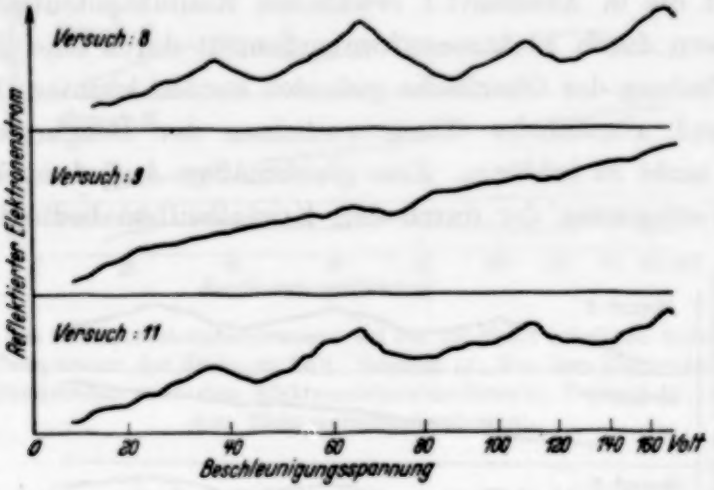


Fig. 7. Einfluß des Elektronenbombardements auf die an Bleiglanz erhaltene Elektronenbeugungskurve.

Versuch 8: Vor dem Elektronenbombardement; Versuch 9: Unmittelbar nach dem Elektronenbombardement; Versuch 11: 90 Minuten nach dem Elektronenbombardement (Zimmertemperatur).

11. Versuch einige Zeit nach Beseitigung der Maxima durch Elektronenbombardement ausgeführt wurden.

Pyrit. In diesem Fall war die beugende Fläche eine durch Ätzen mit verdünnter Salzsäure gereinigte Kristallfläche. Sie war nicht so schön spiegelnd wie die Bleiglanzspaltfläche. Der Reflexionswinkel betrug $\vartheta = 71^0\,30'$. Die Beugungskurve 1 in Fig. 10 besitzt drei deutliche Maxima, die wiederum gut zu reproduzieren sind, wie die Zusammenstellung der bei Zimmertemperatur vorgenommenen Versuche in Tabelle 2 erkennen läßt.

Tabelle 2. Beugungsmaxima an einer Pyritkristallfläche bei 293° abs.

Nr. des Versuchs	Beschleunigungsspannung V in Volt		
1	41,2	76,5	132,5
4	41,3	76,6	132,0
6	41,9	76,4	131,0
8	41,9	76,4	131,4
12	42,0	76,2	132,0
13	41,4	76,2	131,3
Mittel:	41,6	76,4	131,7

Die Veränderung der Kristalloberfläche durch ein 5 Minuten dauerndes *Elektronenbombardement* mit $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp. zeigt Fig. 8. Auch hier sind die Maxima durch die Elektronenbeschießung beseitigt worden und kommen einige Zeit danach wieder zum Vorschein, zuerst schwach, später deutlicher. Dieser Vorgang ließ sich immer wieder reproduzieren: In

Tabelle 2 z. B. waren die Maxima nach dem 4., 6. und 8. Versuch durch Elektronenbeschießung beseitigt worden und sind, wie man sieht, an denselben Stellen wieder aufgetreten.

Während die in Abschnitt 1 erwähnten Kontaktpotentialänderungen von Halbleitern durch Elektronenbombardement durch eine gleichmäßige negative Aufladung der Oberfläche gedeutet werden könnten, ist das Verschwinden und allmähliche Wiedererscheinen der Beugungsmaxima in dieser Weise nicht zu erklären. Eine gleichmäßige Aufladung könnte vielleicht eine Verlagerung der durch den Kristallaufbau bedingten Maxima

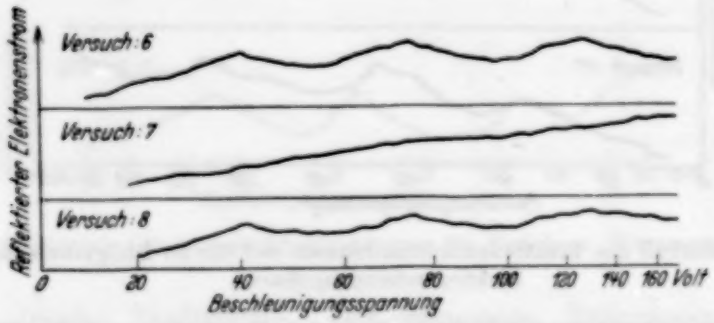


Fig. 8. Einfluß des Elektronenbombardements auf die an Pyrit erhaltene Elektronenbeugungskurve; Versuch 6: Vor dem Elektronenbombardement; Versuch 7: Unmittelbar nach dem Elektronenbombardement; Versuch 8: 45 Minuten nach dem Elektronenbombardement (Zimmertemperatur).

hervorrufen, vermöchte sie aber nicht in ihrer Intensität zu beeinflussen. Bei sehr starker Aufladung wäre ein vorzeitiges Abbiegen des Elektronenstrahls und damit eine beträchtliche Herabsetzung der Gesamtintensität des reflektierten Elektronenstrahls zu erwarten, was nicht beobachtet wurde.

Die verständlichste Erklärung der beobachteten Erscheinungen erhält man, wenn man eine *Störung der elektrischen Struktur* der Kristalloberfläche durch die Elektronenbeschießung annimmt. Die Bombardementselektronen lagern sich in der Nähe der Kationen an oder entladen sie zum Teil und stören dadurch den Gitteraufbau. Durch die Wärmebewegung werden sie nach und nach wieder aus der Nähe der Kationen entfernt und gelangen dadurch in ein Leitungsenergieniveau; ihr störender Einfluß ist damit beseitigt.

Ist diese Erklärung zutreffend, so sollte die Entfernung der störenden Elektronen und damit die Regeneration des Gitters bei tiefen Temperaturen langsamer vor sich gehen als bei hohen. Um diese Schlußfolgerung zu prüfen, führten wir einen Versuch aus, bei dem der Kristall vor, während und nach der Elektronenbeschießung auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten

wurde. Das Ergebnis in Fig. 9 zeigt in der Tat einen geringen *Einfluß der Temperatur* auf die Rückbildung der Maxima, die bei tiefer Temperatur 56 Minuten nach dem Elektronenbombardement noch etwas weniger aus-

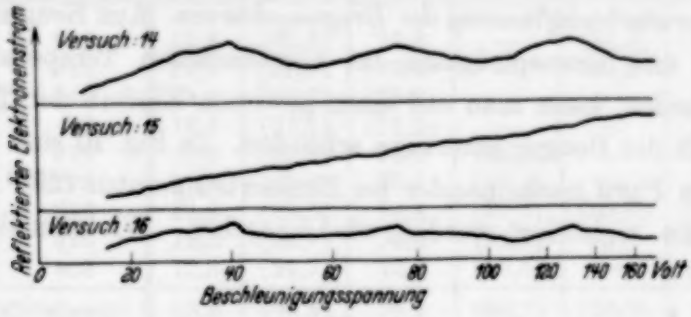


Fig. 9. Einfluß des Elektronenbombardements auf die an Pyrit erhaltene Elektronenbeugungskurve bei der Temperatur der flüssigen Luft: Versuch 14: Vor dem Elektronenbombardement; Versuch 15: Unmittelbar nach dem Elektronenbombardement; Versuch 16: 56 Minuten nach dem Elektronenbombardement.

gebildet erscheinen als bei Zimmertemperatur 45 Minuten nach der Elektronenbeschießung (Fig. 8).

Während die an Pyrit zuerst erhaltene Beugungskurve (Fig. 10, Kurve 1) noch gewisse Unregelmäßigkeiten aufweist, ist die in Versuch 6 (Fig. 8)

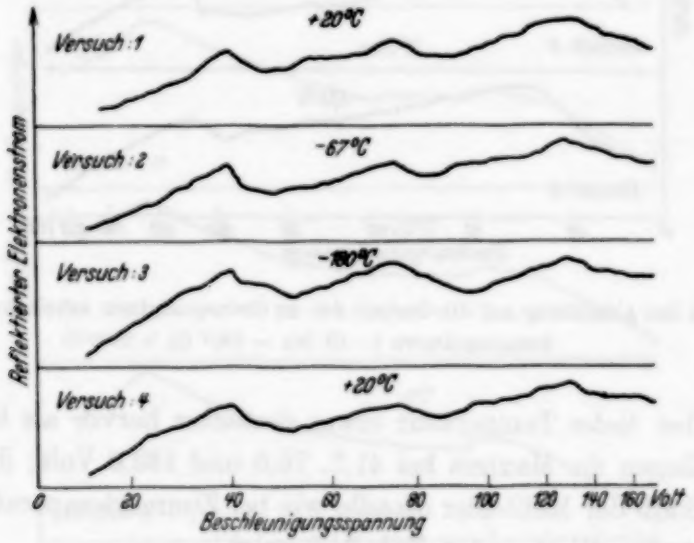


Fig. 10. Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der an Pyrit erhaltenen Elektronenbeugungkurve.

aufgenommene Kurve wesentlich gleichmäßiger. Dieser Kurve ging eine Beseitigung der Maxima durch Elektronenbeschießung voraus. Auch die an Bleiglanz erhaltene Beugungskurve Versuch 8 in Fig. 7, der ebenfalls eine Elektronenbeschießung voranging, zeigt etwas gleichmäßigere Maxima als die

in Versuch 1. Es scheint also, daß Unregelmäßigkeiten des Gitteraufbaues durch das Elektronenbombardement und die nachfolgende Regeneration ausgeglichen werden.

b) Temperaturbeeinflussung der Beugungskurven. Aus Beugungskurven, die an Pyrit und Grauspießglanz bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, kann man auf einen gewissen Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Beugungsmaxima schließen. In Fig. 10 sind Beugungskurven, die an *Pyrit* nacheinander bei Zimmertemperatur (293° abs.), 206, 93 und 293° abs. registriert wurden, wiedergegeben. Wie man sieht, treten

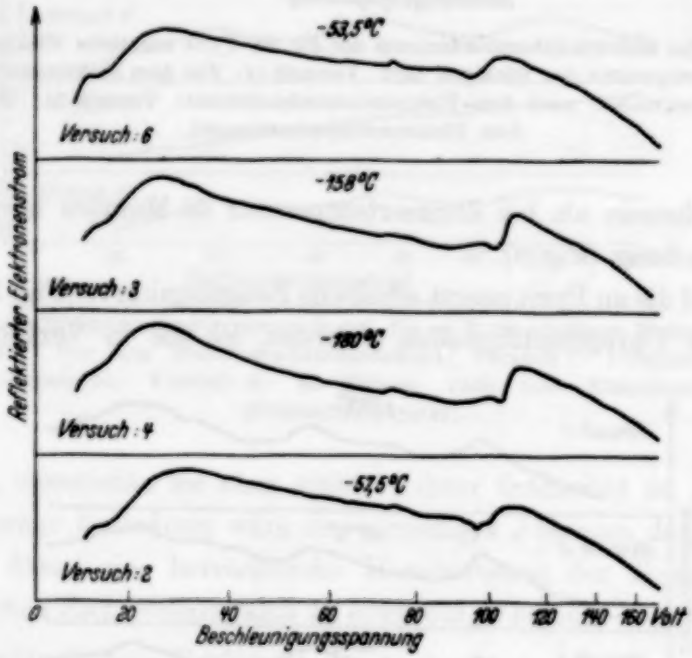


Fig. 11. Einfluß der Abkühlung auf die Gestalt der an Grauspießglanz erhaltenen Elektronenbeugungskurve (— 53 bis — 180° C).

die Maxima bei tiefer Temperatur etwas *deutlicher* hervor als bei höherer. Bei 93° abs. liegen die Maxima bei 41,7, 76,0 und 132,0 Volt; ihre *Voltlage* ist also innerhalb der Meßfehler *dieselbe* wie bei Zimmertemperatur, wie der Vergleich mit den Werten der Tabelle 2 zeigt.

Auch die in Fig. 11 und 12 dargestellten Beugungskurven an *Grauspießglanz* lassen einen deutlichen Temperatureffekt erkennen. Das Maximum bei 103 bzw. 112 Volt wird nach tiefen Temperaturen steiler, nach höheren Temperaturen flacher als bei Zimmertemperatur. Die Beugungskurven in Fig. 11 und 12 sind an einer sehr gut spiegelnden Spaltfläche gewonnen worden. Der Reflexionswinkel betrug $\vartheta = 69^0\,0'$.

Tabelle 3. Beugungsmaxima an einer Grauspießglanzfläche.

Nr. des Versuchs	Temperatur in abs. Grad	Beschleunigungsspannung V in Volt						
1	169	12,8	(32,2)	77,8	—	(94,0)	100,8	(108,7)
2	215	12,1	(26,5)	(75,2)	—	93,2	102,5	(107,3)
3	115	13,0	(27,7)	(75,7)	—	—	102,1	111,0
4	93	12,2	(27,2)	(77,2)	—	—	103,9	112,2
6	219	12,0	(27,7)	74,9	(91,0)	—	103,7	—
7	273	11,8	(23,2)	73,2	(89,1)	—	(99,5)	—
8	293	12,3	(23,5)	74,4	(87,7)	(93,8)	(99,5)	—
10	473	12,2	(25,1)	74,3	(91,3)	—	(95,1)	—
11	403	12,5	(23,7)	73,1	(89,4)	—	(99,8)	—
	Mittelwert:	12,3	(26,3)	75,1	(89,7)	(93,7)	102,6	111,6

Beugungsmaxima sind bei den in Tabelle 3 angegebenen Voltlagen vorhanden; die Maxima, deren Lage weniger gut angegeben werden kann,

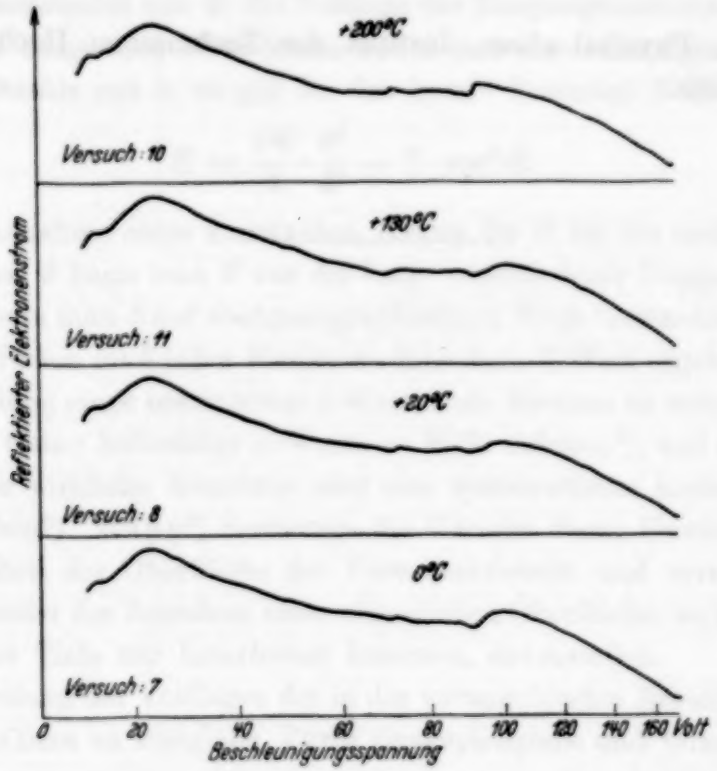


Fig. 12. Einfluß der Erwärmung auf die Gestalt der an Grauspießglanz erhaltenen Elektronenbeugungskurve (0 bis 200° C).

sind eingeklammert. Bei der Mittelwertbildung der letzten und vorletzten Kolonne wurden nur die nicht eingeklammerten Werte berücksichtigt.

Trotz des guten Aussehens der parallel der Längsachse verlaufenden Kristallfläche sind die Maxima nicht so deutlich ausgebildet wie bei dem Pyrit- und dem Bleiglanzversuch, was wahrscheinlich auf Gitterstörungen zurückzuführen ist. Immerhin kommen die Maxima bei 12,3, 26,3, 75,1 und 102,6 Volt in allen Kurven vor. Das Maximum bei 102,6 Volt ist in den bei höheren Temperaturen aufgenommenen Kurven abgeflacht und nach kleineren Voltlagen verschoben. Das kräftig ausgeprägte Maximum bei 111,6 Volt weisen nur die bei niederen Temperaturen erhaltenen Kurven auf, das bei 89,7 Volt nur die bei höheren Temperaturen aufgenommenen. Das schwach ausgeprägte Maximum bei 93,7 Volt kommt nur in drei Kurven vor.

Für die Unterstützung mit experimentellen Hilfsmitteln sowie für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Haiduk) sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu großem Dank verpflichtet.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Ermittlung des inneren Potentials von Bleiglanz, Pyrit Grauspießglanz und Wismut aus Beugungskurven mit langsamen Elektronen.

Von **R. Suhrmann** und **H. Haiduk** *) in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1935.)

Die in der vorangehenden Arbeit nach einem registrierenden Verfahren ermittelten Beugungsmaxima der obengenannten Substanzen lassen sich entweder unter der Annahme *mehrerer* beugender Netzebenen oder *einer* bestimmten beugenden Netzebene deuten. In beiden Fällen gelingt die Einordnung der beobachteten Maxima unter Verwendung *ganzer* Ordnungszahlen. Im ersteren Falle erhält man positive Gitterpotentiale für Bleiglanz und Pyrit, im zweiten Falle für alle untersuchten Substanzen negative Gitterpotentiale. Die zweite Deutungsmethode erscheint aus den in der Arbeit genannten Gründen als die zuverlässigere.

Bezeichnet man den Einfallswinkel des auf die Kristallfläche auftreffenden Elektronenstrahls mit ϑ, die Voltlage der Beugungsmaxima mit V, den Abstand der beugenden Netzebenen mit d und die Ordnungszahl des abgebeugten Strahls mit n, so gilt für das innere Potential E die Beziehung

$$E = \frac{150}{4} \cdot \frac{n^2}{d^2} - V \cdot \cos^2 \vartheta. \qquad (1)$$

Unter der Annahme eines konstanten Wertes für E bei ein und demselben Einfallswinkel ϑ kann man E aus der Lage verschiedener Beugungsmaxima ermitteln, wenn man d auf röntgenographischem Wege bestimmt. Bei ganzzahligen n-Werten muß jedes Maximum denselben E-Wert ergeben. Um bei der Verwendung eines bestimmten d-Wertes alle Maxima zu erfassen, mußte man jedoch bisher *halbzahlige* n-Werte zu Hilfe nehmen[1]), und selbst damit ließ sich eine wirkliche Konstanz oder eine systematische Änderung von E nicht erreichen[2]). Rupp[3]) vermutete die Ursache dieser Unstimmigkeit in der Unebenheit der Oberfläche der Versuchskristalle und versuchte seine Ergebnisse unter der Annahme einer abgestuften Oberfläche, an der Strahlen verschiedener Tiefe zur Interferenz kommen, darzustellen.

Zur Deutung der Voltlagen der in der vorangehenden Arbeit ermittelten Beugungsmaxima an Bleiglanz, Pyrit, Grauspießglanz und Wismut und zur

---

*) Nach der von der Technischen Hochschule Breslau (Fakultät f. Stoffwirtschaft) angenommenen Dissertation von H. Haiduk.

[1]) C. J. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927; M. v. Laue u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **4**, 1097, 1930. — [2]) J. Lass u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **11**, 611, 1931; v. Meibom u. E. Rupp, ebenda **18**, 107, 1933. — [3]) E. Rupp, ebenda **13**, 103, 1932.

Berechnung des inneren Potentials verwenden wir im folgenden zwei Methoden, die beide eine Einordnung der Maxima unter der Annahme *ganzer* Ordnungszahlen ermöglichen. Die erste Methode führt bei Bleiglanz und Pyrit zu positiven Werten des inneren Potentials in etwa der gleichen Größe, wie sie von v. Laue und Rupp erhalten wurden. Die zweite Methode ergibt negative Gitterpotentiale für Bleiglanz, Pyrit, Wismut und Grauspießglanz. Sie erscheint uns aber zuverlässiger, da sie mit der kristallographisch zu erwartenden Netzebene arbeitet, die beobachteten Beugungsmaxima überraschend gut wiedergibt und der aus der Voltlage der Maxima und den Kristallkonstanten berechnete Reflexionswinkel ϑ mit dem beobachteten in allen Fällen innerhalb der zu erwartenden Streuung übereinstimmt.

1. Annahme einer Mikrostruktur der Oberfläche.

Die erste Methode beruht auf folgender Überlegung: Da der auftreffende Elektronenstrahl sehr eng begrenzt ist und nur wenige Molekülschichten tief eindringt, kommt für seine Beeinflussung nicht die Makrooberfläche des Kristalls in Betracht, sondern dessen mikrokristalline Beschaffenheit, die von der bis zu größerer Tiefe vorherrschenden makrokristallinen beträchtlich abweichen kann. Eine solche Oberflächenstruktur wäre mittels Röntgenstrahlen kaum nachzuweisen, da diese zu tief in den Kristall eindringen, und so *eine* bestimmte Orientierung und *einen* bestimmten Abstand zur Spaltebene paralleler Netzebenen aufzeigen. Für langsame *Elektronenstrahlen* hingegen könnten die *mikrokristallinen Ungleichmäßigkeiten* eine wesentliche Rolle spielen, da sich die Beugungsvorgänge langsamer Elektronen in sehr kleinen Bezirken an der äußersten Oberfläche abspielen. Bei dieser Annahme ist der Abstand der beugenden Netzebene durch die kristallographische Orientierung nicht gegeben; es können vielmehr innerhalb einer Beugungskurve Maxima auftreten, die von *verschiedenen* Netzebenen stammen. Die Auswertung einer Beugungskurve erfolgt daher in folgender Weise. Man berechnet zunächst die Abstände d der niedrig indizierten und daher wahrscheinlicheren Netzebenen aus den bekannten Achsenlängen des Kristalls. Dann ermittelt man unter Verwendung der niedrigeren und daher wahrscheinlicheren Ordnungszahlen n die Ausdrücke $150/4 \cdot n^2/d^2$ und berechnet nun mit diesen und mit den Ausdrücken $V \cdot \cos^2 \vartheta$, die man mittels der experimentell gefundenen V-Werte erhält, die Werte E des inneren Potentials (z. B. Tabelle 1). Da sich für das innere Potential für alle vorkommenden Beugungsmaxima der gleiche Wert ergeben muß, sucht man jetzt den E-Wert auf, der in *jeder* der jedem V-Wert zugeordneten Kolonne von E-Werten vorkommt (die hervorgehobenen Werte in Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenstellung der aus den beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima für verschiedene Netzebenen und Ordnungszahlen berechneten Werte des inneren Potentials E (in Volt) für PbS.

Netzebene	Ordnungszahl n	$\frac{150}{4} \cdot \frac{n^2}{d^2}$	$E = \frac{150}{4} \frac{n^2}{d^2} - V \cdot \cos^2 \vartheta$ für			
			$V = 38{,}2$ Volt	$V = 67{,}1$ Volt	$V = 111{,}0$ Volt	$V = 172{,}6$ Volt
001	1	1,07	— 4,65	—	—	—
011	1	2,15	— 3,57	—	—	—
111	1	3,23	— 2,49	—	—	—
001	2	4,28	— 1,44	— 5,78	—	—
002	1					
012	1	5,37	— 0,35	— 4,69	—	—
011	2	8,58	+ 2,86	— 1,48	—	—
022	1					
001	3	9,65	3,93	— 0,41	— 6,98	—
111	2	12,90	7,18	+ 2.84	— 3,73	—
222	1					
001	4	17,12	11,40	7,06	+ 0,49	—
002	2					
011	3	19,21	13,59	9,25	2,68	— 6,55
012	2	21,47	15,75	11,41	4,84	— 4,39
001	5	26,79	21,07	16,73	10,16	+ 0,93
111	3	29,02	23,30	18,96	12,39	3,16
022	2	34,38	28,66	24,32	17,75	8,52
001	6	38,57	32,85	28,51	21,94	12,71
002	3					
012	3	48,32	42,60	38,26	31,69	22,46

Die Wahrscheinlichkeit, auf diese Weise den richtigen Wert für das innere Potential bestimmt zu haben, ist um so größer, je weniger Netzebenen erforderlich sind. Im Falle des PbS in Tabelle 1 z. B. sind zur Ermittlung des E-Wertes und damit zur Deutung der Beugungsmaxima nur die 011- und die 111-Ebene nötig. Ein weiteres Kriterium für die Richtigkeit der Zuordnung bietet die Berechnung der, zu den gefundenen Netzebenen bei Verwendung des berechneten E-Wertes (außer den beobachteten) noch *möglichen* Beugungsmaxima bei Verwendung der übrigen noch möglichen Ordnungszahlen. Liegen diese Maxima außerhalb des Meßbereiches, so hat die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Beugung tatsächlich an den gefundenen Netzebenen vor sich gegangen ist und daß die Berechnungsmethode den richtigen Wert für das innere Potential ergeben hat, noch zugenommen.

a) Bleiglanz. Bleiglanz kristallisiert kubisch mit einer Kantenlänge von $a = 5{,}91$ Å. Die Berechnung der zu den Netzebenen (hkl) gehörigen Abstände geschieht also nach der Formel

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \qquad (2)$$

Die mit Hilfe der d- und n-Werte des gemessenen Winkels $\vartheta = 67^0\,15'$ und der beobachteten Beugungsmaxima V[1]) berechneten E-Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und zwar nach wachsenden E-Werten geordnet.

Da das erste Beugungsmaximum bei 38,2 Volt einen E-Wert kleiner als $-4{,}65$ Volt nicht ergeben kann, fallen die unter $-4{,}65$ Volt liegenden E-Werte der übrigen Maxima von vornherein fort.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die vier zu den beobachteten Beugungsmaxima gehörenden Kolonnen der E-Werte einen und nur einen Wert des inneren Potentials gemeinsam haben. Die Abweichungen der vier in der Tabelle hervorgehobenen E-Werte vom Mittelwert

$$E = 2{,}88 \text{ Volt}$$

liegen innerhalb der Meßfehlergrenzen. Wie man ferner aus Tabelle 1 entnimmt, hat die Beugung des auftreffenden Elektronenstrahls an der 011- und an der 111-Ebene stattgefunden, und zwar gehören die beobachteten Maxima der zweiten und dritten Ordnung an. Berechnet man mittels Gleichung (1) die Voltlagen für die erste bis vierte Ordnung an diesen Netzebenen unter Verwendung des Wertes $E = 2{,}88$ Volt für das innere Potential, so erhält man die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2. Vergleich der berechneten und beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima an PbS.

Netzebene	011				111			
Ordnungszahl n	1	2	3	4	1	2	3	4
V_{ber} in Volt	$-4{,}86$	38,0	109,3	210,1	2,34	66,8	174,3	324,6
V_{beob} in Volt	—	38,2	111,0	außerhalb des Meßbereichs	—	67,1	172,6	außerhalb des Meßbereichs

Der Vergleich der berechneten und beobachteten Beugungsmaxima in Tabelle 2 zeigt, daß alle für die Netzebenen 011 und 111 im Bereich bis 176 Volt beobachtbaren Maxima der Ordnungen 1 bis 4 auch gefunden wurden.

Um die Brauchbarkeit der Berechnungsmethode noch weiter zu prüfen, wenden wir sie im folgenden an auf die Messungen von Rupp[2]) an der 001-Ebene eines Bleiglanzkristalls bei einem Einfallswinkel $\vartheta = 60^0$. Die beobachteten Voltlagen V der Maxima, die von den Autoren angenommenen

[1]) Vgl. Tabelle 1 der vorangehenden Arbeit. — [2]) M. v. Laue u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **4**, 1097, 1930.

Ordnungszahlen n und berechneten Werte E des inneren Potentials sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Beugungsmaxima an PbS nach M. v. Laue und E. Rupp.

Voltlagen V der Maxima . . .	9	27	45	57	74	93(?)
Ordnungszahl n	2	3	3,5	4	5,5	(5)
Inneres Potential E in Volt	2,03	2,90	1,91	2,87	3,25	(3,54)

Wie man aus Tabelle 3 ersieht, verwenden die Autoren zur Deutung ihrer Maxima halbzahlige n-Werte, unter denen die Ordnungszahl 2,5 jedoch nicht vertreten ist.

Die Berechnung des inneren Potentials nach der von uns angewendeten Methode unter der Annahme *verschiedener* beugender Netzebenen und unter Anwendung *ganzer* Ordnungszahlen ergibt als Mittelwert der E-Werte 2,84 Volt in guter Übereinstimmung mit dem von uns für PbS erhaltenen Wert. Auch hier kann man mittels dieses E-Wertes alle innerhalb des Meßbereiches an den drei vorkommenden Netzebenen *möglichen* Beugungsmaxima berechnen. Man erhält auf diese Weise die in Tabelle 4 wiedergegebenen Werte für V.

Tabelle 4. Vergleich der berechneten und von E. Rupp an PbS beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima.

Netzebene	001				111			012	
Ordnungszahl n	2	3	4	5	1	2	3	1	2
V_{ber} in Volt	5,8	27,3	57,1	95,8	1,6	40,3	104,6	10,1	74,5
V_{beob} in Volt	—	27	57	93	—	45	—	9	74

Tabelle 4 läßt erkennen, daß die nach unserer Berechnungsmethode zu erwartenden Beugungsmaxima von den Autoren auch beobachtet wurden. Die Maxima bei 1,6 und 5,8 Volt lagen offenbar außerhalb der Meßmöglichkeit, das Maximum bei 104,6 Volt außerhalb des Meßbereiches, denn die Autoren geben an, daß das Maximum bei 93 Volt nur sehr schwach hervortrat; die punktweise aufgenommene Beugungskurve näherte sich hier vermutlich schon beträchtlich der Voltabszisse, wie dies bei einigen der von den Autoren angegebenen an anderen Kristallflächen gemessenen Beugungskurven[1]) der Fall ist. Das Maximum bei 45 Volt ist anscheinend mit einem größeren Meßfehler behaftet.

[1]) Die Beugungskurve für PbS ist in der zitierten Veröffentlichung nicht wiedergegeben.

b) Pyrit. Pyrit kristallisiert kubisch und hat eine Kantenlänge von $a = 5{,}38$ Å. Die Berechnung der Netzebenenabstände geschieht also ebenfalls mittels der Gleichung (2). Tabelle 5 enthält die unter Benutzung der d- und n-Werte des gemessenen Winkels $\vartheta = 71^0\,30'$ und der beobachteten Beugungsmaxima[1]) berechneten E-Werte.

Tabelle 5. Zusammenstellung der aus den beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima für verschiedene Netzebenen und Ordnungszahlen berechneten Werte des inneren Potentials E (in Volt) für FeS_2.

Netzebene	Ordnungszahl n	$\frac{150}{4}\cdot\frac{n^2}{d^2}$	$E = \frac{150}{4}\frac{n^2}{d^2} - V\cdot\cos^2\vartheta$ für		
			$V = 41{,}6$ Volt	$V = 76{,}4$ Volt	$V = 131{,}7$ Volt
001	1	1,30	**— 2,89**	—	—
011	1	2,59	— 1,60	—	—
111	1	3,90	— 0,29	— 3,79	—
001	2	5,20	+ 1,01	**— 2,49**	—
002	1				
012	1	6,50	2,31	— 1,19	— 6,76
011	2	10,39	6,20	+ 2,70	**— 2,87**
022	1				
001	3	11,66	**7,47**	3,97	— 1,60
111	2	15,59	11,40	**7,90**	+ 2,33
222	1				
001	4	20,73	16,54	13,04	**7,47**
002	2				
011	3	23,33	19,14	15,64	10,07
012	2	25,95	21,76	18,26	12,69
001	5	32,40	28,21	24,71	19,14
111	3	35,02	30,83	27,33	21,76

In Tabelle 5 scheinen zunächst mehrere Gruppen von E-Werten den drei letzten Kolonnen gemeinsam zu sein. Von diesen scheiden aber die Gruppe — 1,60, — 1,19 und — 1,60 sowie die Gruppe 2,31, 2,70 und 2,33 von vornherein aus, da jede zu drei verschiedenen Netzebenen gehört, also sicherlich nicht alle an den drei Netzebenen möglichen Beugungsmaxima beobachtet worden sind. Mit nur je zwei verschiedenen Netzebenen sind die beiden Gruppen — 2,89, — 2,49 und — 2,87 sowie 7,47, 7,90 und 7,47 behaftet. Um zu entscheiden, welcher der beiden Mittelwerte — 2,75 Volt oder 7,61 Volt dem wahrscheinlichsten Wert des inneren Potentials entspricht, sind in Tabelle 6 und 7 die an den zugehörigen Netzebenen *möglichen* Beugungsmaxima berechnet und mit den beobachteten Voltlagen verglichen.

Während hiernach mit dem Wert $E = -2{,}75$ Volt außer den beobachteten Beugungsmaxima noch zwei nicht beobachtete Maxima hätten

[1]) Vgl. Tabelle 2 der vorangehenden Arbeit.

auftreten müssen, sind alle mit dem Werte $E = 7{,}61$ Volt und den Netzebenen 001 und 111 zu erwartenden Maxima auch wirklich beobachtet worden. Der Wert

$$E = 7{,}61 \text{ Volt}$$

für das innere Potential des Pyrits ist daher der wahrscheinlichere.

Tabelle 6. Vergleich der berechneten und beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima an FeS_2 bei einem Wert von $E = -2{,}75$ Volt.

Netzebene	001			011	
Ordnungszahl n	1	2	3	1	2
V_{ber} in Volt . . .	40,2	78,8	143,0	52,7	130,1
V_{beob} in Volt . . .	41,6	76,4	—	—	131,7

Tabelle 7. Vergleich der berechneten und beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima an FeS_2 bei einem Wert von $E = 7{,}61$ Volt.

Netzebene	001		111
Ordnungszahl n	3	4	2
V_{ber} in Volt . . .	40,2	130,2	79,2
V_{beob} in Volt . . .	41,6	131,7	76,4

Auch im Falle des Pyrits kann unsere Auswertungsmethode an den Messungen von Rupp nachgeprüft werden. v. Laue und Rupp (l. c.) geben die in Tabelle 8 enthaltenen Beugungsmaxima und Ordnungszahlen an.

Tabelle 8. Beugungsmaxima an FeS_2 nach M. v. Laue und E. Rupp.

Voltlagen V der Maxima . . .	20	35	58	104
Ordnungszahl n	3	3,5	4	5
Inneres Potential E in Volt .	6,66	7,14	6,23	6,40

Zur Deutung der bei einem Einfallswinkel von $\vartheta = 60^0$ an der 001-Ebene gefundenen Maxima verwenden v. Laue und Rupp wiederum halbzahlige n-Werte, wobei $n = 4{,}5$ nicht vorkommt.

Die Berechnung des inneren Potentials nach unserer Methode unter Verwendung ganzer Ordnungszahlen und verschiedener beugender Netzebenen ergibt als Mittelwert der E-Werte 6,53 Volt, also einen Wert in etwa der gleichen Größe wie der obige von uns ermittelte Wert. Mit Hilfe dieses Mittelwertes sind die bei den zur Berechnung von E benutzten Netzebenen

001 und 111 *möglichen* Maxima berechnet und in Tabelle 9 mit den von Rupp beobachteten Voltlagen verglichen worden.

Tabelle 9. Vergleich der berechneten und von E. Rupp an FeS_2 beobachteten Voltlagen V der Beugungsmaxima.

Netzebene	001			111	
Ordnungszahl n	3	4	5	2	3
V_{ber} in Volt . . .	20,5	56,8	103,6	36,3	114,1
V_{beob} in Volt . . .	20	58	104	35	—

Da das bei 114 Volt zu erwartende Maximum wohl bereits außerhalb der Meßmöglichkeit lag[1]), sind wiederum alle unter der Annahme zweier beugender Netzebenen zu erwartenden Maxima von den Autoren auch beobachtet worden.

Wir haben versucht, das bei Bleiglanz und Pyrit mit Erfolg benutzte Auswertungsverfahren auch auf die an *Grauspießglanz* erhaltenen Beugungskurven anzuwenden. Es zeigte sich hierbei jedoch, daß in diesem Fall die Bestimmungsgenauigkeit der Voltlagen nicht ausreichte, um bei der Vielheit der bei Grauspießglanz in Betracht kommenden Netzebenen die wahrscheinlichste Auswahl unter den möglichen Werten des Gitterpotentials zu treffen.

2. Graphische Methode zur Ermittlung des inneren Potentials[2]).

Die zweite zur Deutung der Beugungsmaxima und zur Ermittlung des inneren Potentials angewendete Methode beruht auf der graphischen Darstellung der Gleichung (1) in der Form

$$\frac{150}{4} \cdot \frac{n^2}{d^2} = V \cdot \cos^2 \vartheta + E. \qquad (1a)$$

Trägt man die gemessenen Voltlagen V der Maxima als Abszisse, die diesen zuzuordnenden Werte $150/4 \cdot n^2/d^2$ als Ordinate auf, so muß man eine *Gerade* erhalten, deren *Neigung* $\cos^2 \vartheta$ und deren *Ordinatenabschnitt* das innere Potential E ergibt. Um die richtige Zuordnung zu finden, variiert man einerseits die Ordnungszahl n, andererseits den Netzebenenabstand d. Die Lage der eingetragenen Punkte und die Übereinstimmung des be-

[1]) Die an FeS_2 gemessene Beugungskurve ist von den Autoren in ihrer Veröffentlichung nicht wiedergegeben worden. — [2]) Auf diese in der Röntgenkunde übliche Methode machte uns Herr Prof. Dr. F. Ebert, Breslau, freundlicherweise aufmerksam.

rechneten ϑ-Wertes mit dem direkt gemessenen liefert ein Kriterium für die Richtigkeit der Zuordnung.

a) Bleiglanz. In Fig. 1 ist die so ermittelte Gerade für die an der Bleiglanzspaltfläche gemessenen Maxima[1]) eingezeichnet. Man sieht, daß Gleichung (1a) sehr gut erfüllt ist, wenn man als beugende Netzebene die 001-Ebene annimmt und den Maxima die Ordnungszahlen 1 bis 4 zuordnet. Für den Reflexionswinkel ϑ erhält man aus der Neigung der Geraden $\vartheta_{ber} = 69^0\ 44'$. Der gemessene Wert beträgt $\vartheta_{beob} = 67^0\ 15'$. Die Abweichung von $2^1/_2{}^0$ übersteigt zwar den bei der Bestimmung von ϑ anzunehmenden Meßfehler, kann aber durch die Streuung des an der Kristallfläche reflektierten Elektronenstrahls erklärt werden[2]).

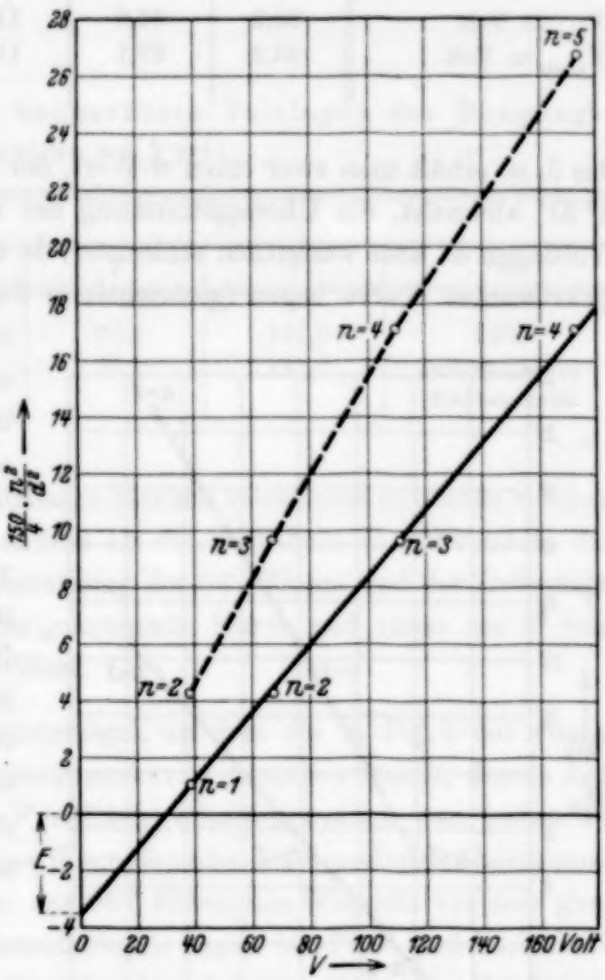


Fig. 1. $\frac{150}{4} \cdot \frac{n^2}{d^2}$ als Funktion der Voltlage V der an der 001-Ebene eines Bleiglanzkristalls beobachteten Beugungsmaxima zur Ermittlung des inneren Potentials E nach Gl. (1a). Ausgezogen $n = 1, 2, 3, 4$; gestrichelt: $n = 2, 3, 4, 5$.

Das berechnete innere Potential hat den (*negativen*) Wert $E = -3{,}63$ Volt.

Außer den gemessenen Voltlagen sind keine weiteren beobachtbar, wie man aus Tabelle 10 erkennt, in der die berechneten und beobachteten V-Werte eingetragen sind.

Die gewählte Zuordnung ist die einzig mögliche bei Verwendung nur *einer* Netzebene. Benutzt man die 001-Ebene und die Ordnungszahlen 2

[1]) Vgl. Tabelle 1 der vorangehenden Arbeit, sowie Tabelle 1 dieser Arbeit. — [2]) Vielleicht hat die hierdurch bedingte Ungenauigkeit von ϑ die bei anderen Autoren des öfteren aufgetretenen Schwierigkeiten der Einordnung der gefundenen Beugungsmaxima verursacht.

Tabelle 10. Berechnete und beobachtete Voltlagen der Beugungsmaxima an Bleiglanz.

Netzebene	001				
Ordnungszahl n	1	2	3	4	5
V_{ber} in Volt . . .	39,2	66,0	110,7	173,0	253,6
V_{beob} in Volt . . .	38,2	67,1	111,0	172,6	außerhalb des Meßbereichs

bis 5, so erhält man zwar einen ϑ-Wert, der von dem beobachteten nur um $1^0\,21'$ abweicht, die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Voltlagen ist aber wesentlich schlechter, da die Punkte nun auf einer etwas gekrümmten Kurve liegen (gestrichelt in Fig. 1). Die übrigen Netzebenen ergeben durchweg ϑ-Werte, die sich von den beobachteten weit über die Meßfehlergrenzen hinaus entfernen.

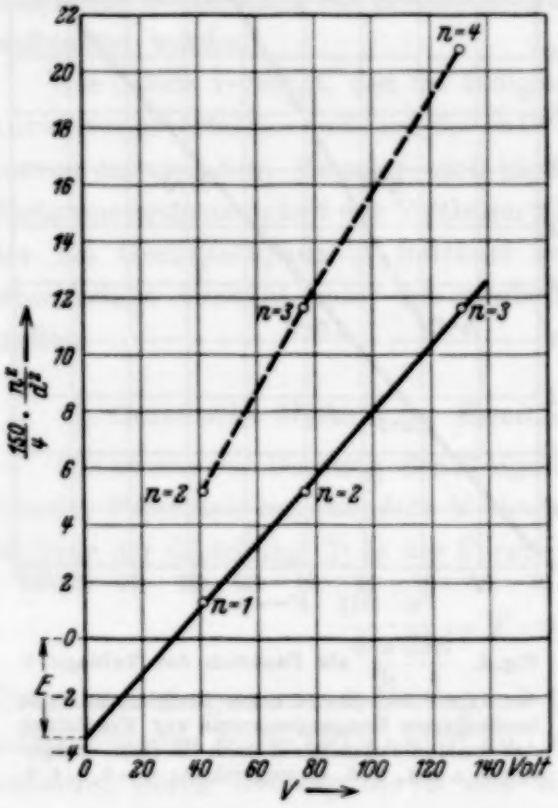


Fig. 2. $\frac{150}{4}\cdot\frac{n^2}{d^2}$ als Funktion der Voltlage V der an der 001-Ebene eines Pyritkristalls beobachteten Beugungsmaxima zur Ermittlung des inneren Potentials E nach Gl. (1a).

Ausgezogen: $n = 1, 2, 3$;
gestrichelt: $n = 2, 3, 4$.

b) Pyrit. Fig. 2 zeigt die Gerade, die mittels der Beugungsmaxima der Pyrit-Kristallfläche[1]) erhalten wurde. Auch hier ist Gleichung (1a) sehr gut erfüllt, wenn als beugende Netzebene die 001-Ebene dient. Für den Reflexionswinkel ergibt sich aus der Neigung der Geraden

$$\vartheta_{ber} = 70^0\,10',$$

während der gemessene Wert

$$\vartheta_{beob} = 71^0\,30'$$

beträgt. Der berechnete ϑ-Wert weicht also um nur $1^0\,20'$ von dem beobachteten ab, was wieder durch Streuung des reflektierten Strahls erklärt werden kann.

[1]) Vgl. Tabelle 2 der vorangehenden Arbeit und Tabelle 5 dieser Arbeit.

Das berechnete innere Potential beträgt

$$E = -3{,}54 \text{ Volt}.$$

Die berechneten und gemessenen Voltlagen für Pyrit sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Berechnete und beobachtete Voltlagen der Beugungsmaxima an Pyrit.

Netzebene	001			
Ordnungszahl n	1	2	3	4
V_{ber} in Volt . . .	42,0	75,8	131,9	210,7
V_{beob} in Volt . . .	41,6	76,4	131,7	außerhalb des Meßbereichs

Auch hier sind alle beobachtbaren Maxima tatsächlich gefunden worden. Wie beim Bleiglanz ist eine andere als die in Tabelle 11 verwendete Zuordnung nicht möglich. Die Benutzung der 001-Ebene und der Ordnungszahlen 2 bis 4 ergibt eine etwas gekrümmte Kurve und einen um 5^0 vom beobachteten abweichenden ϑ-Wert.

c) Wismut. Da der Wismutspiegel, an dem die in Fig. 5 der vorangehenden Arbeit abgebildete Beugungskurve gemessen wurde, durch Aufdampfen von Wismut auf die Pyritfläche erhalten worden war, haben wir versucht, das innere Potential des Wismuts unter der Annahme zu berechnen, daß die Beugung ebenfalls an der 001-Ebene des Wismuts vor sich ging. Die Beugungsmaxima des Wismutspiegels liegen bei 27,23 und 54,75 Volt, wie man der Fig. 5 der vorangehenden Arbeit entnimmt. Setzt man diese Werte für V und die Werte $150/4 \cdot n^2/d^2$ für die 001-Ebene des Wismuts und die Ordnungszahlen $n = 1$ $(150/4 \cdot n^2/d^2 = 0{,}874)$ und $n = 2$ $(150/4 \cdot n^2/d^2 = 3{,}496)$ in Gleichung (1a) ein, so erhält man zwei Gleichungen, aus denen sich $\cos^2\vartheta$ und E berechnen lassen. Die Berechnung ergibt.

$$\vartheta_{ber} = 72^0\,1',$$

ein Wert, der mit dem gemessenen $\vartheta_{beob} = 71^0\,30'$ sehr gut übereinstimmt. Für das innere Potential des Wismuts findet man

$$E = -1{,}72 \text{ Volt}.$$

Auch im Falle des Wismuts sind alle zu erwartenden Maxima beobachtet worden, denn mit den obigen Werten für ϑ und E ergibt sich für das mit $n = 3$ $(150/4 \cdot n^2/d^2 = 7{,}87)$ zu erwartende Maximum

$$V = 100{,}6 \text{ Volt},$$

also ein Wert, der bereits außerhalb des Meßbereiches liegt und dessen Vorhandensein in der Beugungskurve noch angedeutet wird.

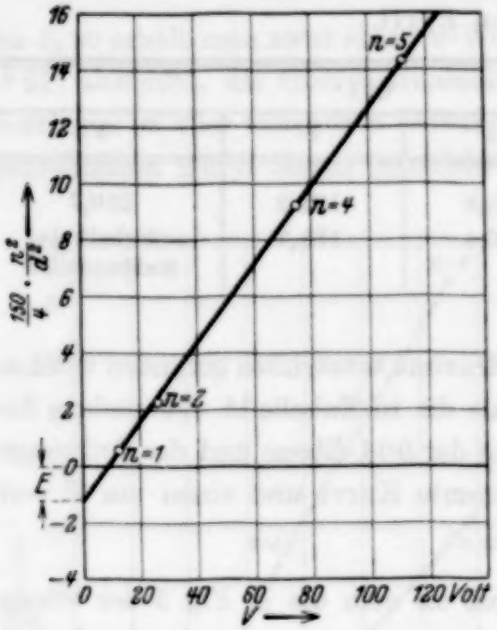


Fig. 3. $\frac{150}{4} \cdot \frac{n^2}{d^2}$ als Funktion der Voltlage V der an der 110-Ebene eines Grauspießglanzkristalls beobachteten Beugungsmaxima zur Ermittlung des inneren Potentials E nach Gl. (1a)

d) Grauspießglanz. Auch die an der Grauspießglanzkristallfläche erhaltenen Maxima[1]) lassen sich mit Hilfe der graphischen Methode deuten, wenn man die in *allen* Beugungskurven vorkommenden Maxima bei 12,3, 26,3, 75,1 Volt und an Stelle des bei Zimmertemperatur wenig deutlichen Maximums bei 102,6 Volt das bei tiefer Temperatur an dessen Stelle vorhandene deutlich ausgeprägte Maximum bei 111,6 Volt benutzt. Wie Fig. 3 zeigt, liegen die der 110-Ebene[2]) zugeordneten Werte für $n = 1, 2, 4, 5$ sehr gut auf einer Geraden, aus deren Neigung sich der Reflexionswinkel zu

$$\vartheta_{\text{ber}} = 68^0\,5'$$

ergibt, in genügender Übereinstimmung mit dem gemessenen Werte von

$$\vartheta_{\text{beob}} = 69^0\,0'.$$

Für das innere Potential des Grauspießglanzes ergibt die Rechnung

$$E = -1{,}25 \text{ Volt}.$$

Die berechneten und beobachteten V-Werte der Maxima sind in Tabelle 12 eingetragen.

---

[1]) Vgl. Tabelle 3 und Fig. 11, Versuch 3 und 4 der vorangehenden Arbeit. — [2]) Diese Ebene bildet die der Längsachse der in der Natur vorkommenden Grauspießglanzkristalle parallel laufende Kristallfläche, welche in unserem Fall auch als beugende Fläche diente.

Tabelle 12. Berechnete und beobachtete Voltlagen der Beugungsmaxima an Grauspießglanz.

Netzebene	110					
Ordnungszahl n	1	2	3	4	5	6
V_{ber} in Volt . . .	13,1	25,5	46,0	74,8	111,9	157,1
V_{beob} in Volt . . .	12,3	26,3	—	75,1	111,6	—

Außer den zu $n = 3$ und $n = 6$ gehörenden Maxima wurden alle berechneten auch beobachtet. Das Fehlen der ersteren ist wohl durch die bei dem Kristall offenbar vorhandenen Gitterstörungen, welche die Maxima nicht so deutlich wie bei störungsfreien Kristallen hervortreten lassen, zu erklären. Eine Zuordnung zu anderen Netzebenen als der 110-Ebene ergibt ϑ-Werte, deren Abweichungen von dem gemessenen Wert weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Haiduk) verbindlichst.

Breslau, Phys. Chem. Inst. der Techn. Hochschule und der Universität.

Untersuchung der Zerfallskinetik fester Lösungen von Silicium in Aluminium.

Von **M. I. Zacharowa** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1935.)

In vorliegender Arbeit wurde der Zerfall fester Lösungen von Silicium in Aluminium in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dauer des Anlassens untersucht. Hierbei konnte der Einfluß der plastischen Deformation geklärt werden.

Der Zerfall übersättigter fester Lösungen wurde an einer großen Anzahl von Legierungen untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß das Anlassen abgeschreckter übersättigter fester Lösungen bei erhöhten Temperaturen das Abscheiden einer zweiten Phase hervorruft, die eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit sich bringt. Wird bei niedrigen Temperaturen oder bei Zimmertemperatur angelassen, so kann eine Abscheidung der zweiten Phase weder mikroskopisch noch röntgenographisch festgestellt werden, trotzdem erreicht die Veredelung, d. h. die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ihren Höchstwert. Diese Art der Veredelung wird Prozessen zugeschrieben, die im Kristallgitter der festen Lösung stattfinden.

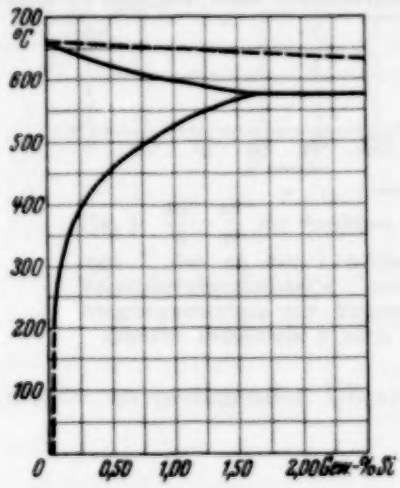


Fig. 1. Zustandsdiagramm Aluminium-Silicium auf der Aluminiumseite (nach Dix und Heath).

In vorliegender Arbeit sollte die Zerfallskinetik fester Lösungen von Silicium in Aluminium in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dauer des Anlassens sowohl in rekristallisierten, als auch in deformierten Legierungen untersucht werden. Das Zustandsdiagramm Aluminium-Silicium ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gebiet der festen Lösung bei hohen Temperaturen größer ist, als bei niederen Temperaturen. In Fig. 1 ist das Gebiet der festen Lösung nach den Angaben von Dix und Heath[1]) wiedergegeben. Die Untersuchung wurde sowohl röntgenographisch als auch durch Härteprüfung ausgeführt. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde die Bohlin-Preston-Kamera ($2R = 85{,}6$ mm) und Kupferstrahlung

[1]) E. H. Dix u. H. W. Heath, Technical Publication 1927, Nr. 30.

verwendet, die Legierungen wurden in Pulverform untersucht. Bei der Untersuchung des Einflusses der Deformation wurden die Proben nach der Abschreckung gefeilt. Die Härtebestimmungen wurden an der Wikkers-Presse mit einer Kugel von 1 mm Durchmesser bei 5 kg Belastung an Platten von 1,5 mm Dicke ausgeführt. Als Untersuchungsmaterial dienten Legierungen von Aluminium mit 1,5 bzw. 2,0 Gew.-% Silicium, die durch wiederholtes Schmieden und Anlassen homogenisiert waren. Die erste dieser Legierungen gehört bei einer Abschreckungstemperatur von 568° in das homogene Gebiet, die zweite in das heterogene Gebiet des Zustandsdiagrammes. Unmittelbar nach der Abschreckung sind 0,44% Silicium in der Legierung mit 2% Silicium in Gestalt von Kristalliten der zweiten Phase ausgeschieden. Die zweite Phase ist eine feste Lösung von Aluminium in Silicium. Bei der Untersuchung dieser Legierung sollte festgestellt werden, inwieweit die Anwesenheit von Kristallen der zweiten Phase auf die Zerfallsgeschwindigkeit der festen Lösung bei niedrigen Temperaturen einwirkt.

Zerfall der festen Lösung in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Zerfallsprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Gestalt von Kurven in Fig. 2 wiedergegeben. Aus den Kurven ist zu ersehen, das bei einer Anlaßdauer von 1 Stunde der Zerfall rekristallisierter Lösungen bei 218° beginnt. Das Zerfallsmaximum liegt bei 340°, bei weiterer Temperatursteigerung tritt umgekehrte Lösung von Silicium ein, was mit dem Diagramm von Dix und Heath übereinstimmt.

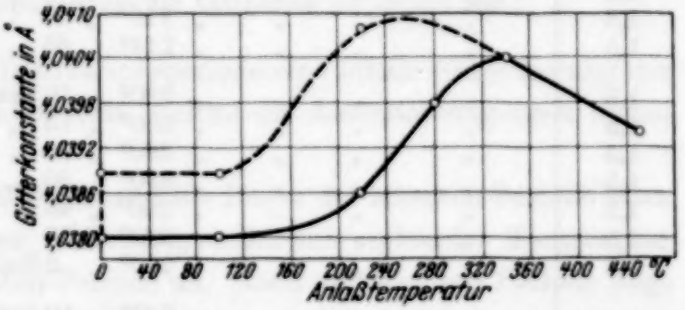


Fig. 2. Änderung der Gitterkonstanten rekristallisierter und deformierter Aluminiumlegierungen mit 1,5 % Si in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur.

Bei deformierten Legierungen ist als Zerfallsbeginn die Deformation selbst zu betrachten. Das Röntgenogramm der deformierten Legierung deutet auf eine Ausscheidung aus der festen Lösung von 0,4% Silicium. In Aluminiumlegierungen mit Silicium ist es möglich, die Gitterkonstante mit genügender Genauigkeit unmittelbar nach der Deformation zu bestimmen.

Das Zerfallsmaximum für deformierte Legierungen liegt bei etwa 218°.

Von 340° ab und höher verschwinden die elastischen Spannungen und die Zerfallskurven der deformierten Legierung stimmen mit denjenigen der

rekristallisierten Legierung überein. Der Zerfall der Legierung mit 2% Silicium verläuft in sämtlichen Temperaturbereichen sowohl im deformierten, als auch im rekristallisierten Zustand mit derselben Geschwindigkeit, wie der Zerfall der 1,5%igen Legierung. Hieraus ergibt sich, daß die Anwesenheit von Siliciumkristallen in der abgeschreckten Legierung ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit des Zerfallsprozesses der festen Lösung ist.

Die Zerfallsisothermen der festen Lösung. Der isotherme Zerfall der festen Lösung wurde in nicht deformierten Legierungen bei Temperaturen 218, 280 und 340°, bei deformierten Legierungen bei 100 und 218° untersucht. Wie aus Tabelle 1 und Fig. 3 zu ersehen ist, kann der Zerfallsprozeß bei nicht deformierten Legierungen in bezug auf strukturelle Veränderungen folgendermaßen aufgefaßt werden:

Tabelle 1.

Siliciumgehalt der Legierung in %	Bearbeitung	Gitterkonstante in Å	Siliciumgehalt der festen Lösung in %
1,5	Abschrecken	4,0380	1,5
1,5	„ und Anlassen bei 218° bis 25 Sek.	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 218° „ 35 „	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 218° „ 4 Min.	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 218° „ 5 „	4,0386	1,2
1,5	„ „ „ „ 218° „ 18 „	4,0386	1,2
1,5	„ „ „ „ 218° „ 1 Std.	4,0386	1,2
1,5	„ „ „ „ 218° „ 2 „	4,0386	1,2
1,5	„ „ „ „ 218° „ 13 „	4,0394	0,82
1,5	„ „ „ „ 218° „ 40 „	4,0402	0,43
1,5	„ „ „ „ 218° „ 65 „	4,0406	0,24
1,5	„ „ „ „ 280° „ 10 Sek.	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 280° „ 15 „	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 280° „ 20 „	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 280° „ 30 „	4,0380	1,5
1,5	„ „ „ „ 280° „ 45 „	4,0398	0,62
1,5	„ „ „ „ 280° „ 60 „	4,0398	0,62
1,5	„ „ „ „ 280° „ 2 Std. 30 Min.	4,0408	0,11
	340° „ 10 Sek.	4,0388	1,1
	17 „	4,0398	0,62
	22 „	4,0400	0,53
	1 Std.	4,0406	0,24

1. Latente Periode (der Abschnitt *a*—*b* der der Veränderung der Gitterkonstante entsprechenden Kurve, Fig. 3).

2. Periode des spontanen Zerfalls (der Abschnitt *b*—*c* der Kurve, Fig. 3).

3. Periode des Wachstums und der Koagulation der Kristallite der ausgeschiedenen Phase (der Abschnitt *c*—*d*—*e* der Kurve, Fig. 3).

Die latente Periode ist durch Unveränderlichkeit der Gitterkonstante der festen Lösung, sowie durch anwachsende Härte der Legierung gekennzeichnet. Folglich findet während dieser Periode eine sogenannte Alterung statt, analog den Alterungserscheinungen bei Duraluminium im Temperaturbereich 20 bis 150°. Nach Tammann[1]) und anderen Autoren[2]) findet

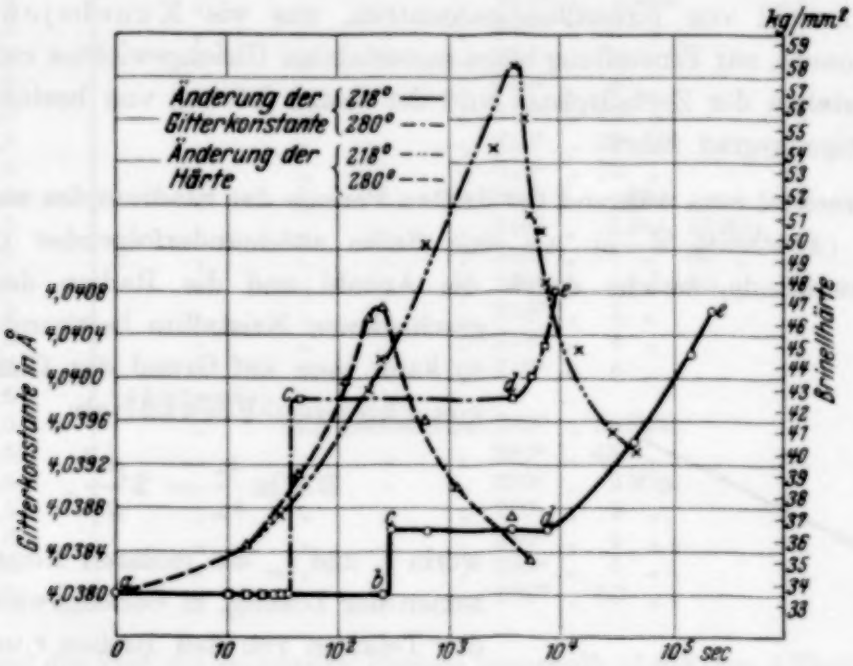


Fig. 3. Änderung der Gitterkonstanten und Härte einer rekristallisierten Aluminiumlegierung mit 1,5 % Si in Abhängigkeit von der Anlaßdauer bei 218 und 280° C.

während der latenten oder Inkubationsperiode eine lokale Anreicherung der Atome des gelösten Elementes statt, welche die Ausscheidung einer neuen Phase vorbereitet.

Bei Temperaturen um 280° beträgt die Dauer der latenten Periode etwa 30 Sekunden, bei 218° etwa 4 Minuten, d. h. mit sinkender Temperatur wächst die Dauer der latenten Periode an. Nach der latenten Periode folgt die Periode des spontanen Zerfalls.

Steigert man die Anlaßdauer bei 218° von 4 auf 5 Minuten, so werden aus der festen Lösung 0,3 % Silicium ausgeschieden. Noch stärker ist die spontane Periode bei 280° ausgeprägt. Verlängert man die Anlaßdauer von 30 auf 45 Sekunden, d. h. um 15 Sekunden, so werden aus der festen Lösung 0,88 % Silicium abgeschieden. Hiernach beobachtet man im Verlauf einiger Zeit eine gewisse Konstanz der Konzentration der festen Lösung (Abschnitt

[1]) G. Tammann, ZS. f. Metallkde. **22**, 365, 1930. — [2]) P. D. Merica, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engin. Inst. of Metals Division 1932.

c—d der Kurve, Fig. 3). In diesem Stadium finden offensichtlich irgendwelche Prozesse in der homogenen Phase der festen Lösung statt, welche einen weiteren Zerfall (Abschnitt d—e der Kurve, Fig. 3) vorbereiten; dieses ist an der Verschiebung der Linien wahrzunehmen.

Der spontane Charakter des Zerfalls verursacht das Auftreten einer großen Anzahl von Kristallisationszentren, was wie Konobejewsky[1]) finden konnte, zur Einstellung eines metastabilen Gleichgewichtes zwischen den Kristallen der Zerfallsphase und der festen Lösung von bestimmtem Übersättigungsgrad führt.

Betrachtet man während der dritten Periode das Stadium des weiteren Zerfalls (Abschnitt d—e) als eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichtszustände, welche durch die Anzahl und die Radien der ausgeschiedenen Kristallite bestimmt sind, so kann man auf Grund der Gleichung von Thomson-Freundlich

$$R\,T \ln \frac{s_r}{s_\infty} = 2\frac{\mu\,\delta}{\varrho\,r},$$

worin s_r und s_∞ die molaren Konzentrationen der Lösung, in Gleichgewicht mit den Teilchen von den Radien r und ∞, μ das Molekulargewicht, δ die Oberflächenspannung und ϱ die Dichte bedeuten, für jeden Punkt der Kurve die Abhängigkeit der Radien der Kristalle von der Zeit bestimmen.

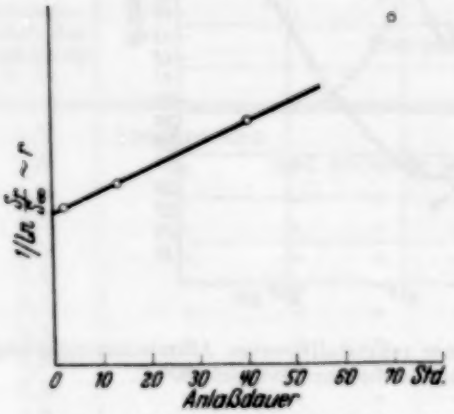


Fig. 4. Abhängigkeit des Radius der Kristalle von der Anlaßdauer (2 bis 40 Std. bei 218° C).

Wie aus Fig. 4 ersichtlich, fallen die Punkte, welche „r" darstellen, auf eine Gerade, was die Konstanz der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit während dieses Zerfallsstadiums beweist.

Verfolgt man an Hand der Härtekurven die Steigerung der Härte der Legierungen, so ergibt sich, daß die Härte sowohl während der latenten, als auch der spontanen Zerfallsperiode eine stetig ansteigende Kurve darstellt.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, wächst bei 218° die Härte in absoluten Einheiten während der Zeit der latenten Periode um 10,8 kg/mm² an, während der Zeit der spontanen Periode um 2,7 kg/mm². Bei 280° wächst die Härte während der Zeit der latenten Periode innerhalb 30 Sek. um 3,8 kg/mm²,

[1]) S. Konobejewsky, ZS. f. phys. Chem. (A) **171**, 25—35, 1934.

Tabelle 2.

Siliciumgehalt der Legierung in %	Bearbeitung	Härte kg/mm²
1,5	Abschrecken	33,5
1,5	„ und Anlassen bei 218° bis 30 Sek.	37,0
1,5	„ „ „ „ 218° „ 1 Min.	40,1
1,5	„ „ „ „ 218° „ 3 „	42,8
1,5	„ „ „ „ 218° „ 4 „	44,3
1,5	„ „ „ „ 218° „ 5 „	47,0
1,5	„ „ „ „ 218° „ 10 „	49,6
1,5	„ „ „ „ 218° „ 30 „	50,3
1,5	„ „ „ „ 218° „ 40 „	54,1
1,5	„ „ „ „ 218° „ 1 Std.	58,1
1,5	„ „ „ „ 218° „ 1 Std. 10 Min.	55,5
1,5	„ „ „ „ 218° „ 1 „ 30 „	51,0
1,5	„ „ „ „ 218° „ 1 „ 40 „	50,3
1,5	„ „ „ „ 218° „ 2 „	48,0
1,5	„ „ „ „ 218° „ 4 „	44,8
1,5	„ „ „ „ 218° „ 8 „	41
1,5	Abschrecken	33,5
1,5	„ und Anlassen bei 280° „ 30 Sek.	37,3
1,5	„ „ „ „ 280° „ 45 „	39,0
1,5	„ „ „ „ 280° „ 3 Min.	46,3
1,5	„ „ „ „ 280° „ 2 „	43,3
1,5	„ „ „ „ 280° „ 4 „	46,8
1,5	„ „ „ „ 280° „ 5 „	45,3
1,5	„ „ „ „ 280° „ 10 „	39,3

während der Zeit der spontanen Periode innerhalb 15 Sek. um 1,7 kg/mm² an. Die angeführten Zahlen beweisen, daß die Härte nicht als Indikator des als selbständige Phase ausgeschiedenen Siliciums betrachtet werden darf. Die Härte wächst auch während des Beginns der dritten Periode an, wobei nach dem Anlassen innerhalb einer Stunde bei 218° der Maximalwert von 58 kg/mm² erreicht wird. Zu diesem Zeitpunkt wird einerseits ein bestimmter Dispersionsgrad der ausgeschiedenen Kristalle, andererseits irgendwelche nicht einatomige Gruppierung der Atome des gelösten Elementes in der festen Lösung erreicht, wodurch das Maximum der Härte der Legierung bedingt wird. Das weitere Anwachsen der Kristalle der Zerfallsphase führt zu einer starken Verminderung der Härte.

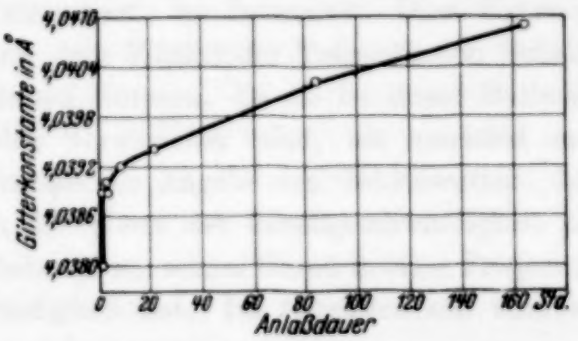


Fig. 5. Abhängigkeit der Gitterkonstante einer deformierten Aluminiumlegierung mit 1,5 % Si in Abhängigkeit von der Anlaßdauer bei 100° C.

Bei 300° beginnt der Prozeß der Ausscheidung der zweiten

Phase nach dem Anlassen etwa innerhalb 10 Sek. (Tabelle 1). Die Kurve der Veränderung der Gitterkonstante hat einen abfallenden Verlauf und kann als Kristallisationskurve der neuen Phase aus einer geringen Anzahl Kristallisationszentren gedeutet werden.

Analoge isotherme Kurven wurden auch für deformierte Legierungen konstruiert.

Nach teilweisem Zerfall während der Deformation verursacht das Anlassen bei 100° eine Veränderung der Gitterkonstante nach einer stetig verlaufenden Kurve (Fig. 5).

Das Anlassen der deformierten Legierung bei 218° innerhalb 8 bis 10 Sek. verursacht einen spontanen Zerfall, welcher zur totalen Ausscheidung des Siliciums aus der festen Lösung führt.

Zusammenfassung.

Die Versuche ergeben, daß der Zerfall der festen Lösung von Silicium in Aluminium durch plastische Deformation beschleunigt wird.

Der isotherme Zerfall nicht deformierter Legierungen bei 218 und 280° verläuft in drei Stadien:

1. Latente Periode.
2. Periode des spontanen Zerfalls.
3. Periode des Wachstums und der Koagulation der Kristallite.

Die Härte nach Brinell erreicht ihren Höchstwert zu Beginn der dritten Periode.

Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem wissenschaftlichen Leiter des Laboratoriums, Prof. S. T. Konobejewsky für die erteilten Ratschläge zu danken.

Moskau, Forschungsinstitute für Nichteisenmetalle.

(Veröffentlichung aus dem Institut für Schall- und Wärmeforschung der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Über ein Ultraschall-Totalreflektometer zur Messung von Schallgeschwindigkeiten sowie der elastischen Konstanten fester Körper.

Von **W. Bez-Bardili** in Stuttgart.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juli 1935.)

An verschiedenen Metall- und Glasplatten in Xylol wurde der Grenzwinkel der Totalreflexion für Londitudinal- und Transversalwellen bei Frequenzen von 10^6 bis $2 \cdot 10^7$ Hertz gemessen und daraus die Schallgeschwindigkeit berechnet. Sie wurde überdies aus den Durchlässigkeitsmaxima der Platten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel nach einer neuen Methode bestimmt. Es ergab sich eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit der Transversalwellen bei kleineren und Konstanz bei größeren Einfallswinkeln. Außerdem wurde eine Frequenzabhängigkeit von Transversal- und Longitudinalwellen festgestellt, die mit dem Auftreten von Biegewellen erklärt wurde. Mit abnehmender Schallwellenlänge wurde ein asymptotischer Wert erreicht: die Schallgeschwindigkeit im unendlichen Medium. Daraus wurden sämtliche elastischen Konstanten der Platten bestimmt. Die Messungen waren in Übereinstimmung mit den bei Hörfrequenzen gefundenen Werten.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich bereits kurz darauf hingewiesen, daß es möglich ist, mit Ultraschallwellen Messungen der Schallgeschwindigkeit an Platten vorzunehmen. Läßt man nämlich ein von einem in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzkristall ausgehendes, paralleles Ultraschallstrahlenbündel auf eine planparallele Platte fallen, so zeigt der durchgehende Strahl — infolge von Interferenzerscheinungen in der Platte — bei gewissen Einfallswinkeln Extremwerte der Intensität. Diese Extremwerte ermöglichen zusammen mit dem Winkel der Totalreflexion Schallgeschwindigkeitsmessungen an festen Körpern. Da die bei dieser Methode auftretenden Erscheinungen aber verwickelter sind, als zunächst angenommen wurde, unterblieb damals die Angabe von Zahlenwerten. Im allgemeinen erwiesen sich auch die Werte der Schallgeschwindigkeit als auffallend klein, was, wie jetzt bekannt ist, seinen Grund in einer Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit hat. Im folgenden soll nun im einzelnen über die Messungen berichtet werden.

---

[1]) W. Bez-Bardili, Phys. ZS. **36**, 20, 1935.

I. Versuchsanordnung.

Zur Sichtbarmachung der Ultraschallwellen diente der Effekt der Beugung von Licht an Schallwellen, der erstmals von Lucas und Biquard[1]) sowie gleichzeitig von Debye und Sears[2]) angegeben wurde. Das durch einen Kondensator K (Fig. 1) parallel gemachte Licht einer Bogenlampe L fiel zunächst auf eine Lochblende Bl (Metallfolie mit feinen Löchern). Die Lochblenden wurden durch das Objektiv O auf eine Mattscheibe S (18×24 cm^2) abgebildet. Vor dem Rotfilter F befand sich eine Blende B. Im Interesse einer genügend starken Vergrößerung des Lochblendenbildes wurde ein relativ kurzbrennweitiges Objektiv von etwa 15 cm Brennweite und einem Durchmesser von 6 cm verwandt. In einem 30 cm langen und 8 cm breiten, mit Xylol gefüllten Troge T wurden die Ultraschallwellen erzeugt. Der Trog war — um störende Reflexionen zu vermeiden — teilweise mit dünnen Holzplatten ausgelegt. Es sei darauf hingewiesen, daß die benutzten Tröge auf eine sehr einfache und billige Weise hergestellt wurden: Ein Trog bestand z. B. aus einer Zinkwanne, deren Seitenwände zur Hälfte von Photoplatten (Format 13×18 cm^2) gebildet wurden. Sie wurden mit einem besonderen Leim („Biesingerol")[3]) gekittet, der sich für eine große Zahl organischer Flüssigkeiten und Wasser als unlöslich erwies. Auch Gelatine (wasserlöslich) wurde mit Erfolg als Kitt verwandt. Auf diese Weise konnten die Tröge mit den erforderlichen planparallelen Fenstern sogar ganz aus Glas-(Photo-)Platten hergestellt werden. Die Haltbarkeit der mit so einfachen Mitteln hergestellten Tröge ist übrigens überraschend. Ich habe z. B. einen Trog schon über ein halbes Jahr in Betrieb, ohne daß derselbe leck geworden wäre.

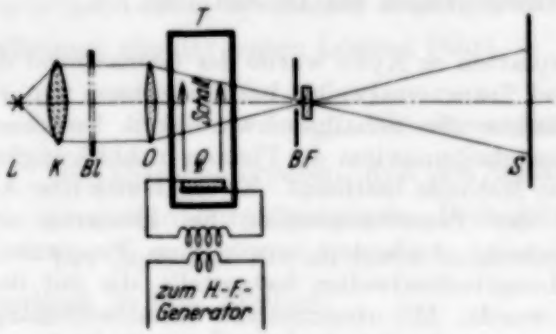


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit von Xylol.

Die Ultraschallwellen wurden mittels eines Quarzkristalls erregt. Die Halterung des Kristalls ist aus Fig. 2 ersichtlich. An einem Hartgummirundstab H, der als senkrechte, drehbare Achse ausgebildet war und der von einer Feder F_2 gehalten wurde, befand sich der eigentliche Quarzhalter. Mit der Schraube S_1 konnte der Quarzkristall noch in einer zweiten Richtung

[1]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Rad. **3**, 464, 1932. — [2]) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 409, 1932. — [3]) Hersteller: J. Biesinger, Stuttgart-Untertürkheim.

verstellt werden. An dem Isolierstück I, das aus Holz oder aus mit „Biesingerol" überzogenem Hartgummi (der Löslichkeit in Xylol wegen) bestand, waren zwei Messingstreifen A und B befestigt. A war am unteren Ende als Rahmen ausgebildet, um den Ultraschallwellen nur nach *einer* Seite freien Austritt zu gestatten. Vor dem Kristall Q befand sich nämlich nur eine dünne Folie F, während die zweite Elektrode von einer 2 mm starken Messingplatte P gebildet wurde. Diese wurde durch eine mit einer verstellbaren Schraube S_2 verbundenen Feder F_1 gehalten. Der Hochfrequenzgenerator war bestückt mit drei parallel geschalteten Röhren RE 134, die mit einer Anodenverlustleistung von etwa 30 Watt arbeiteten. Der Quarzkristall war induktiv (sehr feste Kopplung) mit dem Abstimmkreis des Generators gekoppelt. Um die hochfrequente Wechselspannung am Kristall möglichst groß zu machen, wurde die Spannung an der Abstimmspule möglichst hoch hinauftransformiert. Infolge der Rückwirkung der großen, festgekpopelten Induktivität im Quarzkreis auf den Generator durfte sie allerdings nicht beliebig groß sein. Ein Übersetzungsverhältnis von 1 : 3 bis 1 : 4 erwies sich daher als am günstigsten zur Erreichung einer optimalen Ultraschallintensität.

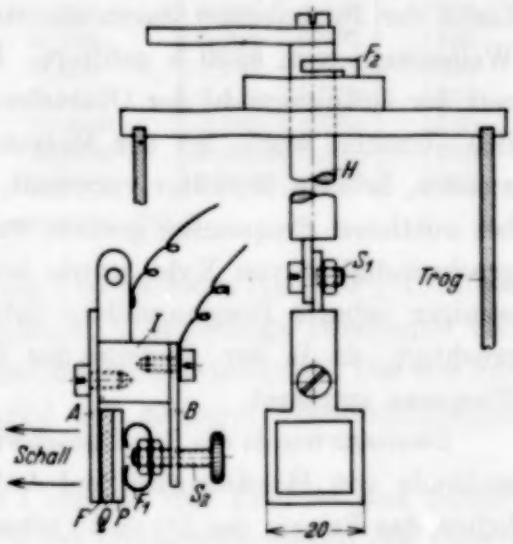


Fig. 2. Der Quarzkristallhalter.

Die Messungen erfolgten in einem Frequenzbereich von 1,765 bis $22{,}3 \cdot 10^6$ Hertz. *Ein* Quarzkristall wurde dazu und seiner Grund- und seinen ungeradzahligen Oberschwingungen — bis zur dreizehnten — erregt. Die Frequenz der Grund- und Oberschwingungen wurde mit Hilfe eines in seiner Wellenlänge veränderlichen Hilfssenders bestimmt. Mit einem Kurzwellenempfänger wurde zunächst auf den Ultraschallgenerator eingestellt. Dann wurde eine Oberschwingung des Hilfssenders auf dieselbe, am Kurzwellenempfänger eingestellte Frequenz gebracht. Die Grundfrequenz des Hilfssenders, die im Rundfunkwellenbereich lag, wurde darauf aus Mangel an einem geeichten Frequenzmesser mit Hilfe bekannter Rundfunksender festgestellt.

Die Frequenz der verschiedenen Oberschwingungen konnte aus dem sehr scharfen Maximum der Intensität der nach der Beugungsmethode

sichtbar gemachten Ultraschallwellen immer im Rahmen der Meßgenauigkeit wieder eingestellt werden. Nur die Grundwelle zeigte ein wesentlich flacheres Maximum der Ultraschallintensität.

II. Schallgeschwindigkeit von Xylol.

Zu Beginn der eigentlichen Messungen wurde die Schallgeschwindigkeit von Xylol bestimmt. Zunächst aus dem Beugungseffekt. Bei dieser Messung, die mit monochromatischem Licht ausgeführt werden muß, wurde das Licht der Bogenlampe durch ein strenges Rotfilter von einer wirksamen Wellenlänge von 6520 Å gefiltert. Da die Helligkeit der Beugungsbilder mit der Ordnungszahl der Oberschwingungen des Quarzkristalls beträchtlich abnahm, wurde bei der Messung der höheren Oberschwingungen ein zweites, helleres Rotfilter verwandt, das mit Hilfe des strengeren Filters bei mittleren Frequenzen geeicht wurde. Die Meßgenauigkeit der Schallgeschwindigkeit von Xylol wurde bei den höheren Frequenzen infolge des weniger scharfe Beugungsbilder liefernden, helleren Filters nicht beeinträchtigt, da ja der Abstand der Beugungsbilder proportional mit der Frequenz zunimmt.

Zweitens wurde die Schallgeschwindigkeit von Xylol nach der Schlierenmethode von Hiedemann und Asbach[1]) bestimmt, welcher im wesentlichen das Prinzip des Dvořákschen[2]) Schattenverfahrens zugrunde liegt. Sie ist bequemer, da hierzu weißes Licht verwendet werden kann, also die Bestimmung der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes wegfällt. Außerdem ist sie ersterer an Meßgenauigkeit überlegen. Die infolge der Linsenwirkung der einzelnen Ultraschallwellen periodisch mit der halben Wellenlänge des Schalles sich wiederholenden optischen Schlieren wurden bei den höheren Frequenzen mittels eines schwach vergrößernden Mikroskops ausgemessen. Die Schallgeschwindigkeit wurde bei der Grundschwingung durch Ausmessen der auf eine Mattscheibe projizierten Schlieren bestimmt, da in diesem Falle der Streifenabstand mit dem Mikroskop weniger gut hätte bestimmt werden können. Als Lichtquelle genügte bei den Mikroskopbeobachtungen eine, mit Unterspannung brennende, schwach leuchtende 4 Volt-Taschenlampenbirne. Bei der Projektion wurde dagegen eine Bogenlampe verwandt. In diesem Falle konnten mit Hilfe einer kleinen, kreisförmigen Blende[3]), die in dem Brennfleck des Objektivs angebracht war, durch Ausblenden eines großen Teiles der Lichtstrahlen wesentlich kontrastreichere Schlierenbilder erhalten werden.

[1]) E. Hiedemann u. H. Asbach, ZS. f. Phys. **87**, 442, 1932. — [2]) V. Dvořák, Wied. Ann. **9**, 502, 1880. — [3]) Nach Art des Toeplerschen Schlierenverfahrens.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Mit p wird die Ordnungszahl der Oberschwingungen des Quarzkristalls bezeichnet.

Tabelle 1.

Frequenz in 10^6 Hertz	Wellenlänge des HF-Generators in m	p	Wellenlänge des Ultraschalles in Xylol in mm		Mittelwert	$\lambda_0 \cdot p$ in mm	Schallgeschwindigkeit von Xylol in m/sec
			Aus der Beugung	Nach der Schlierenmethode			
1,765	170,0	1	0,745	0,753	0,749	0,749	1320
5,19	57,8	3	0,253	0,255	0,254	0,761	1320
8,62	34,8	5	0,154	0,156	0,155	0,775	1335
11,9	25,4	7	0,110	0,110	0,110	0,769	1310
15,5	19,4	9	0,0853	0,0849	0,0851	0,766	1320
19,0	15,8	11		0,0700	0,0700	0,770	1330
22,3	13,5	13		0,0587	0,0587	0,763	1310

Mittel: 1321 ± 4 m/sec bei 20^0 C.

Dieser Wert ist mit dem früher von mir[1]) bestimmten von 1336 ± 15 m/sec sowie dem von Bachem und Hiedemann[2]) neuerdings erhaltenen von 1322 m/sec innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung. Das von mir gemessene Xylol bestand aus Metaxylol mit geringen Verunreinigungen von Para- und Ortho-Xylol.

Die vorletzte Spalte der Tabelle 1 enthält das Produkt aus Schallgeschwindigkeit λ_0 und Ordnungszahl p der Oberschwingungen des Quarzkristalls. Der Wert der Grundfrequenz zeigt eine Abweichung vom Mittelwert. Diese Abweichung stimmt mit Messungen von Bergmann[3]) überein, der erstmals darauf hingewiesen hat.

III. Schallgeschwindigkeiten fester Körper.

Versuchsanordnung. Zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Platten wurde die *durchgehende*, fortschreitende Ultraschallwelle nach der Beugungsmethode sichtbar gemacht. Ein Spiegel S (Fig. 3) wurde zur Vergrößerung des Lichtweges und damit der Beugungsbilder verwendet. Dadurch konnte auch der Beobachter während der Drehung der Platte P gleichzeitig bequem die Intensität

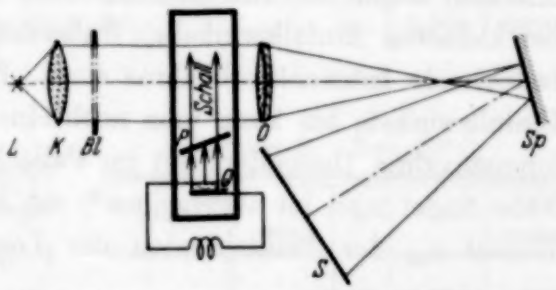


Fig. 3. Versuchsanordnung des Ultraschall-totalreflektometers.

[1]) W. Bez-Bardili, l. c. — [2]) C. Bachem u. E. Hiedemann, Phys. ZS. **44**, 68, 1935. — [3]) L. Bergmann, Ann. d. Phys. **21**, 553, 1935.

der Ultraschallwellen verfolgen. Die verschiedenen Platten wurden an einem „Kohlrausch-Totalreflektometer" angebracht, dessen horizontaler Teilkreis eine Ablesung auf einige Bogenminuten genau gestattete. Vor der Messung wurde der vom Quarzkristall ausgehende Ultraschallstrahl aus der Richtung der Lochblendenbilder genau waagerecht, sowie senkrecht zum Licht justiert. Die Justierung der Platten geschah folgendermaßen: Zunächst wurde der Teilkreis mit einer Libelle horizontal eingestellt und die daran befestigte Platte an einem Lot senkrecht ausgerichtet. Daraufhin wurde der an einem Stativ befestigte Teilkreis in den Trog gebracht und dort nochmals horizontal justiert. Bei allen Messungen wurde der *doppelte* Einfallswinkel durch zwei zum einfallenden Schallstrahl symmetrische Stellungen gemessen.

A. Totalreflexion.

Beobachtet wurde nun zunächst der Grenzwinkel der Totalreflexion. Im allgemeinen zeigte es sich nämlich, daß von einem bestimmten Einfallswinkel ab kein durchgehender Strahl mehr sichtbar wurde[1]). Dieser äußerste Winkel $\bar{\alpha}_{90}$ ergibt unmittelbar den Brechungsindex $\bar{n}$ gegen Xylol sowie die Schallgeschwindigkeit $\bar{v}$ der *Transversalwellen*[2]) nach der einfachen Beziehung

$$\bar{n} = \sin \bar{\alpha}_{90} \quad \text{und} \quad \bar{v} = \frac{v_0}{\sin \bar{\alpha}_{90}}.$$

v_0 ist die bekannte Schallgeschwindigkeit von Xylol. Infolge von Interferenzen in der Platte[3]) tritt beim Übergang zu kleineren Einfallswinkeln je nach dem Verhältnis von Schallwellenlänge λ zur Plattendicke d eine mehr oder weniger große Zahl von Extremwerten der Intensität des durchgehenden Strahles auf. In der Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion liegen die Intensitätsmaxima wesentlich dichter beisammen wie bei kleineren Einfallswinkeln. Außerdem findet vor diesem Winkel eine bedeutende Intensitätsabnahme statt. Beim Durchdrehen nach kleineren Einfallswinkeln hin kann man noch eine zweite Häufungsstelle der Interferenzmaxima (besonders gut im Falle kleiner λ/d) beobachten. In ihrer Nähe findet man im allgemeinen[4]) ein *Minimum* der Intensität, was dem Winkel α_{90} der Totalreflexion der *Longitudinalwellen*[5]) entspricht. Ihr

---

[1]) Vgl. aber auch Abschnitt IV. — [2]) Im folgenden kurz mit Tr.-Wellen bezeichnet. — [3]) Hierauf wird unten noch ausführlich eingegangen. — [4]) Wenn sich die Durchlässigkeitsmaxima der Transversalwellen nicht störend bemerkbar machen. — [5]) Im folgenden kurz mit L.-Wellen bezeichnet.

Brechungsverhältnis n gegen Xylol bzw. ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergibt sich zu

$$n = \sin \alpha_{90} \quad \text{und} \quad v = \frac{v_0}{\sin \alpha_{90}} .$$

In Tabellen 2 bis 6 sind die Meßergebnisse an den Longitudinalwellen für verschiedene Metalle und Glas enthalten. d gibt die Plattendicke, p die Ordnungszahl der Quarzoberschwingungen, n den Brechungsindex und v die Longitudinalschallgeschwindigkeit an. Die Messungen konnten infolge der Störung durch die Tr.-Wellen nur bei genügend kleinem λ/d, also genügend hoher Frequenz durchgeführt werden.

Tabelle 2. Bei 20° C.

Stoff	d mm	p	n	v m/sec
Al	2,988	7	0,213	6190
		9	0,214	6160
		11	0,217	6090
		13	0,213	6200
	4,964	3	0,212	6220
		5	0,215	6150
		7	0,219	6020
		9	0,214	6170
		11	0,212	6230
Al_{Mittel}			0,214	6160

Tabelle 3. Bei 20° C.

Stoff	d mm	p	n	v m/sec
Cu	2,993	3	0,287	4600
		5	0,287	4600
		7	0,289	4570
		9	0,286	4615
	1,000	7	0,287	4600
		9	0,289	4575
		11	0,286	4620
Cu_{Mittel}			0,287	4600

Tabelle 4. Bei 20° C.

Stoff	d mm	p	n	v m/sec
Messing	3,038	5	0,296	4460
		7	0,298	4430
		9	0,297	4440
	1,024	7	0,299	4415
		9	0,302	4370
		11	0,302	4370
$Messing_{Mittel}$			0,299	4415

Tabelle 5. Bei 20° C.

Stoff	d mm	p	n	v m/sec
Fe	2,000	7	0,232	5690
		9	0,225	5870
		11	0,221	5970
		13	0,221	5970
Fe_{Mittel}			0,225	5870

Die *Transversalwellen* zeigten eine Frequenzabhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion. Fig. 4 zeigt dies an Aluminiumplatten verschiedener Dicke, die bei den verschiedenen Quarzoberschwingungen gemessen wurden. Für ein Verhältnis

Tabelle 6. Bei 20° C.

Stoff	d mm	p	n	v m/sec
Glas	1,330	7	0,232	5690
		9	0,232	5690
		11	0,233	5670
		13	0,237	5650
$Glas_{Mittel}$			0,2335	5650

von $\lambda/d = 0$ erreicht die Transversalschallgeschwindigkeit asymptotisch einen Grenzwert, der dem Falle reiner Tr.-Wellen im unendlichen Medium entspricht. Dieser ist bekanntlich

$$v_\infty = \sqrt{\frac{F}{\varrho}}, \tag{1}$$

wo mit F der Schubmodul und mit ϱ die Dichte bezeichnet wird.

B. Ultraschallinterferometer.

a) Methode. Neben der soeben beschriebenen Methode wurde noch eine zweite („Dreh*platten*methode") verwandt, die die Maxima der Intensität des durch die Platte gehenden Schalles auswertet. Übrigens haben

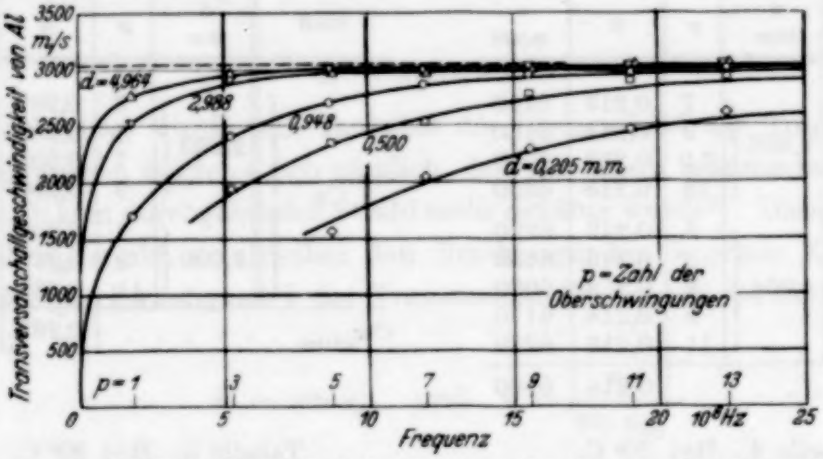


Fig. 4. Schallgeschwindigkeit der Transversalwellen aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion in Abhängigkeit von Frequenz und Plattendicke d.

auch schon Bär und Walti[1]) eine „Dreh*keil*methode" angegeben, die der im folgenden beschriebenen ähnlich ist. Sie haben auch bereits die wesentlichen, beiden Methoden zugrunde liegenden Formeln, die ja auch aus der Optik bekannt sind (Lummer-Platte), angegeben, sowie darauf hingewiesen, daß man aus den Interferenzbeobachtungen die elastischen Konstanten fester Körper bestimmen kann.

Aus Fig. 5 ersieht man den Strahlengang in der Platte. Der bei A einfallende Strahl wird beim Auftreffen auf die Platte teils reflektiert, teils in ihr gebrochen und dann an der gegenüberliegenden Plattenoberfläche bei B wiederum gebrochen (Austritt in die Flüssigkeit) und reflektiert. Der letztere Strahl kann nun beim Auftreffen auf die erste Plattenoberfläche bei C mit einem einfallenden Strahl interferieren. So entstehen in Funktion von Einfallswinkel α zwei unabhängige Interferenzsysteme für Longitudinal-

[1]) R. Bär u. A. Walti, Helv. Phys. Acta **7**, 658, 1934.

und Transversalwellen, da deren Brechungsverhältnis ja verschieden ist. Dazu kommt, wie auch bereits Bär und Walti erkannt haben, eine dritte Möglichkeit. Es kann nämlich die bei B ankommende Tr.-Welle als L.-Welle reflektiert werden und bei D mit einem einfallenden zweiten Strahl interferieren [„Wechselwelle“[1])]. Denselben Gangunterschied würde eine bei E reflektierte L.-Welle haben, die dort in eine Tr.-Welle übergeht. Für die Interferenzmaxima gelten, wie sich durch eine einfache Rechnung ergibt, folgende Beziehungen[2]):

Für die Longitudinalwellen:

$$\frac{\lambda_0}{2d}\nu = \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}, \qquad (2)$$

für die Transversalwellen:

$$\frac{\lambda_0}{2d}\bar{\nu} = \sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2\bar{\alpha}} \qquad (3)$$

und für die Wechselwellen:

$$\frac{\lambda_0}{d}\nu' = \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha'} + \sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2\alpha'}. \qquad (4)$$

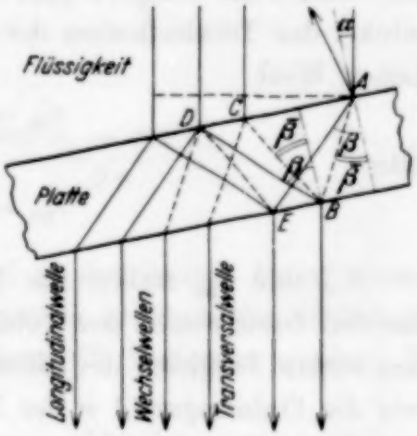


Fig. 5. Strahlengang im Ultraschallinterferometer.

Bei den L.-Wellen ist die Ordnungszahl der Interferenzen mit ν, der Einfallswinkel mit α und das Brechungsverhältnis gegen die Flüssigkeit mit n bezeichnet. $\bar{\nu}$, $\bar{\alpha}$ und $\bar{n}$ bzw. ν' und α' stellen die entsprechenden Größen bei den Tr.- bzw. W.-Wellen dar. λ_0 ist die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit und d die Dicke der Platte.

Aus den Formeln ergibt sich nun, daß von großen Einfallswinkeln herkommend zunächst nur Tr.-Wellen möglich sind. Für den Grenzwinkel der Totalreflexion ist die Ordnungszahl der Interferenzen 0; Sie wächst mit abnehmendem Einfallswinkel. Nach den Tr.-Wellen treten für kleinere Einfallswinkel W.-Wellen auf, da die Intensität der Tr.-Wellen in diesem Gebiet mehr und mehr abnimmt, um für senkrechten Einfall 0 zu werden. Die Intensität der L.-Wellen ist in der Nähe ihres Grenzwinkels der Totalreflexion ebenfalls kleiner wie die der W.-Wellen, da sie hier ja stark abnimmt, während diese Intensitätsabnahme bei den letzteren, die zur Hälfte aus Tr.-Wellen bestehen, infolge ihrer Intensitätszunahme mit dem Einfallswinkel wenigstens teilweise wieder kompensiert wird. Berücksichtigt man noch, daß der reflektierte, nicht in die Platte eintretende Teil der einfallenden

[1]) Im folgenden kurz mit W.-Welle bezeichnet. — [2]) Ohne Berücksichtigung der Absorption. Darauf soll in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden. Siehe aber auch Abschnitt IV.

Wellen mit dem Einfallswinkel zunimmt, so erklärt es sich, warum die kurz vor dem Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen liegenden Maxima leichter beobachtet werden konnten, als wie die vor dem entsprechenden Winkel der Tr.-Wellen. Mit abnehmendem Einfallswinkel folgen dann auf die W.-Wellen die L.-Wellen. Die Ordnungszahl ν' der W.-Wellen nimmt ebenso wie ν und $\bar{\nu}$ mit dem Einfallswinkel ab, kann aber im Gegensatz zu ν und $\bar{\nu}$ nie Null werden, wie man aus Gleichung (4) sieht. Am Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen erreicht ν' seinen kleinsten möglichen Wert

$$\nu'_{90} = \frac{d}{\lambda_0}\sqrt{\bar{n}_{90}^2 - \sin^2\alpha_{90}} \tag{5}$$

oder

$$\nu'_{90} = \frac{d}{\lambda_0}\sqrt{\bar{n}_{90}^2 - n_{90}^2}. \tag{6}$$

n_{90} und $\bar{n}_{90}$ stellen das Brechungsverhältnis von L.- und Tr.-Wellen für den Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen dar. ν' ist, wie man aus einem Vergleich der Gleichungen (2) und (4) sieht, dort halb so groß wie die Ordnungszahl $\bar{\nu}$ der Tr.-Wellen.

Die Ordnungszahlen ν, $\bar{\nu}$ und ν' sind der Schlüssel zur Bestimmung der Brechungsverhältnisse n und $\bar{n}$. Sind sie bekannt, so kann man mit ihnen aus Gleichung (2) und (3) n und $\bar{n}$ berechnen. Die Interferenzen der L.-Wellen konnten jedoch infolge der W.-Wellen gar nicht bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion verfolgt werden. Da die Zunahme des Drehwinkels dort immer geringer wird (besonders bei großer Plattendicke), konnten die ersten Ordnungen auch bei den Tr.-Wellen in der Regel nicht beobachtet, d. h. aufgelöst werden. Dazu kommt noch, daß infolge der bedeutenden Intensitätsabnahme vor dem Winkel der Totalreflexion teilweise gar keine Intensitätsmaxima mehr auftraten, sondern höchstens noch Wendepunkte der Intensität. Dadurch war also ein Abzählen der Ordnungszahlen der Interferenzen vom Grenzwinkel der Totalreflexion her nur in seltenen Fällen möglich. Da von Anfang an auch nicht ganz sicher war, ob dieser Winkel erreicht würde, mußten die Ordnungszahlen auf andere Weise bestimmt werden.

Zwei Interferenzen einer Wellenart seien unter den Einfallswinkeln α_1 und α_2 beobachtet worden. Ihre zunächst noch unbekannten Ordnungszahlen seien ν_1 und ν_2. Nach Gleichung (2) ist also

$$\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2 \nu_1^2 = n_1^2 - \sin^2\alpha_1 \tag{2a}$$

und

$$\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2 \nu_2^2 = n_2^2 - \sin^2\alpha_2. \tag{2b}$$

Unter der Voraussetzung, daß der Brechungsindex n für beide Einfallswinkel gleich groß ist, kann man n eliminieren und erhält

$$\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2 (\nu_1^2 - \nu_2^2)^2 = \sin^2\alpha_2 - \sin^2\alpha_1$$

oder

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{1}{\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2\alpha_2 - \sin^2\alpha_1}{\nu_1 - \nu_2}.$$

Da $\nu_1 - \nu_2 = \Delta\nu$ abzählbar ist, wird

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{1}{\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2\alpha_2 - \sin^2\alpha_1}{\Delta\nu}. \tag{7}$$

Damit sind die Ordnungszahlen ν_1 und ν_2 der beiden Interferenzen bekannt. Liegen sie genügend nahe beisammen, so kann die Ordnungszahl ν auch durch Differentiation der Gleichung (2) bestimmt werden. Es ergibt sich so

$$\nu = -\frac{1}{\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2} \left(\sin\alpha\cos\alpha - n\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\alpha}\right) \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\alpha} \tag{8a}$$

oder für $\mathrm{d}n/\mathrm{d}\alpha$ = Konstant

$$\nu = -\frac{1}{\left(\frac{\lambda_0}{2d}\right)^2} \cdot \sin\alpha\cos\alpha \cdot \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\alpha}. \tag{8b}$$

b) Übersicht über die Meßergebnisse. Transversalwellen. In Fig. 6 sind nun ganz unten die an einer Aluminiumplatte gemessenen Interferenzmaxima in Funktion vom Einfallswinkel α eingetragen. Alle Interferenzmaxima erwiesen sich stets vollkommen symmetrisch zur Richtung des einfallenden Strahles. Etwaige, durch Reflexionen an den Trogwänden entstehende Störmaxima traten nicht auf. Sie hätten — infolge der leichten Schrägstellung des Troges gegenüber dem Quarzkristall — durch ihre unsymmetrische Lage bemerkt werden müssen. Dicht über den gemessenen Interferenzmaxima befinden sich die für den Fall eines *konstanten* Brechungsverhältnisses berechneten Interferenzmaxima der Tr.-Wellen. Ihre beobachteten Maxima reichen vom Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen bis dicht vor ihren entsprechenden Grenzwinkel, in dessen unmittelbarer Nähe die einzelnen Ordnungen nicht mehr getrennt werden konnten. Aus Fig. 6 ergibt sich nun, daß von diesem Winkel ab, bis zu einem Einfallswinkel von etwa 17°, die unter der Voraussetzung von n = Konstant be-

rechneten Werte mit den beobachteten Interferenzen übereinstimmen. Für kleinere Einfallswinkel trifft dies nicht mehr zu. Hier nimmt $|d\alpha/d\nu|$ viel weniger zu, als es dem Falle n = Konstant entsprechen würde. Ja, es wurde an dünneren Platten festgestellt, daß der Abstand der Interferenzen mit abnehmendem Einfallswinkel nicht zu-, sondern sogar manchmal abnahm. Das bedeutet, daß das Brechungsverhältnis der Tr.-Wellen mit kleinerem Einfallswinkel zu-, oder daß die Schallgeschwindigkeit abnimmt.

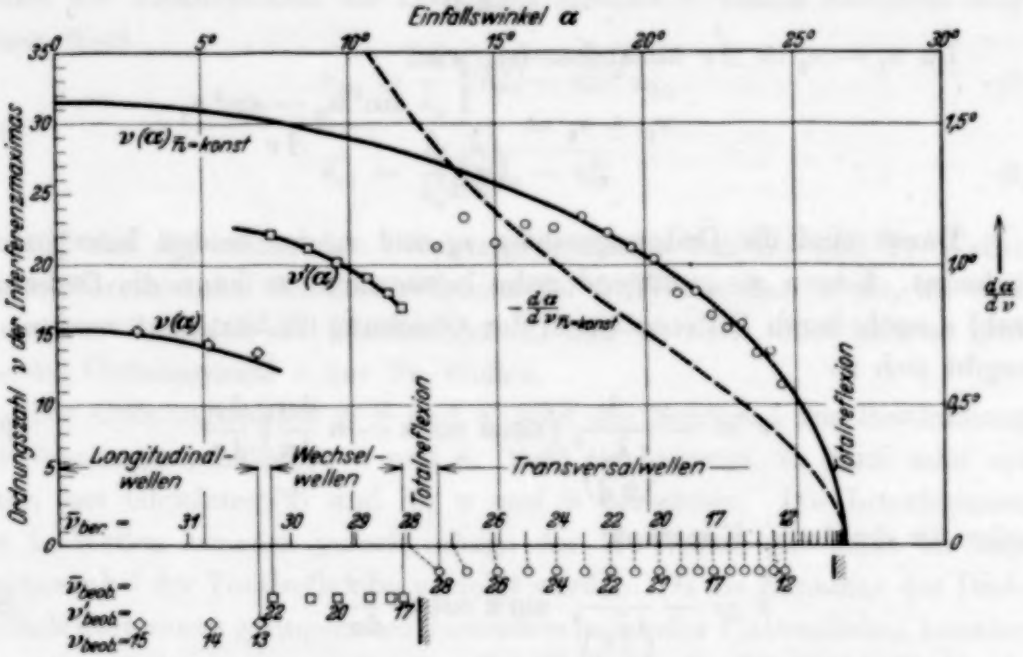


Fig. 6. Die Ordnungszahlen der Interferenzmaxima in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Die obere ausgezogene Kurve ist für konstantes n berechnet, während die gestrichelte durch Differentiation der ersteren erhalten wurde.

Für Brechungswinkel $\beta >$ etwa 50^0 bleibt die Schallgeschwindigkeit konstant. In Fig. 6 sind ferner für $\Delta\nu = 2$ nach Gleichung (7) die aus den Messungen berechneten Werte der Ordnungszahlen $\bar{\nu}$ eingetragen. Die ausgezogene Kurve gilt für alle Einfallswinkel und n = Konstant. Für genügend großes $\bar{\alpha}$ stimmt die Kurve mit dem Mittelwert der Meßpunkte überein. Infolge der Abnahme der Schallgeschwindigkeit ist dies bei kleineren Einfallswinkeln nicht mehr der Fall. Die Bestimmung der Ordnungszahl der Tr.-Wellen muß daher bei genügend großem $\bar{\alpha}$ erfolgen. Für kleinere Einfallswinkel wurden die Ordnungszahlen von den bei größeren $\bar{\alpha}$ erhaltenen Werten aus abgezählt. Eine in dieser Weise berechnete Kurve der Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Brechungswinkel zeigt Fig. 7. Aus den Interferenzmessungen an den Tr.-Wellen ergab sich wie bei der Bestimmung von $\bar{v}$ aus dem Winkel der Totalreflexion eine Frequenzabhängigkeit dieser

Wellen. Für verschiedene Frequenzen bzw. Plattendicken, aber *gleiches* Verhältnis von Wellenlänge λ zu Plattendicke d traten die Interferenzmaxima stets bei denselben Einfallswinkeln auf.

Die Abnahme der Schallgeschwindigkeit der Tr.-Wellen bei kleineren Einfallswinkeln sowie ihre Frequenzabhängigkeit kann dadurch erklärt werden, daß für $\lambda/d \neq 0$ keine *reinen* Transversalschwingungen möglich sind, sondern nur mit Dilatation verbundene Querschwingungen (Biegeschwingungen), deren Kopplungsgrad mit abnehmendem Einfallswinkel größer wird. Daraus folgt auch die Abnahme von $\bar{v}$ mit α. Qualitativ stimmt der Verlauf der Dispersion mit Rechnungen von Madelung[1]) bzw. von Lamb[2]) über die Frequenzabhängigkeit von Transversalschwingungen in unendlich ausgedehnten Platten überein; quantitativ besteht jedoch ein beträchtlicher Unterschied. Die beobachtete Frequenzabhängigkeit ist nämlich bei höheren Frequenzen im Gegensatz zur vorliegenden Theorie noch merklich. Dieser Unterschied rührt vermutlich daher, daß der Theorie keinerlei Voraussetzung über einen veränderlichen Kopplungsgrad von Longitudinal- und Transversalwellen zugrunde liegt.

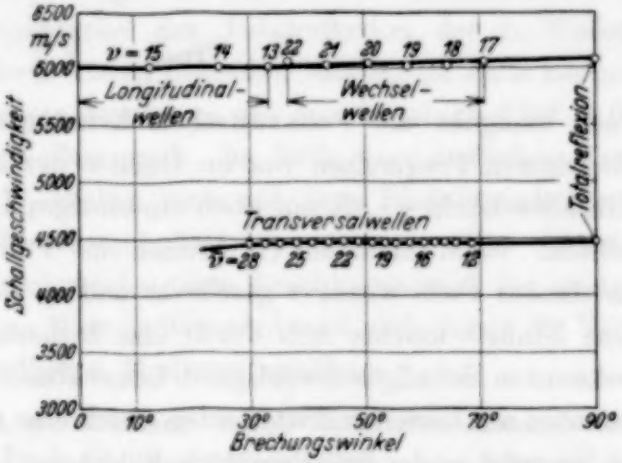


Fig. 7. Die an einer 2,988 mm starken Al-Platte bei einer Frequenz von $1{,}55 \cdot 10^7$ Hz gemessenen Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Brechungswinkel.

Longitudinalwellen. Nach Gleichung (7) wurde wie oben die Ordnungszahl ν der L.-Wellen und durch Einsetzen in (2) ihr Brechungsverhältnis n und damit ihre Schallgeschwindigkeit v bestimmt (Fig. 6 und 7). Bis zu einem Brechungswinkel β von etwa 35°, bis zu dem die L.-Wellen verfolgt werden konnten, ergab sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Anzeichen einer Winkelabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit. Dagegen zeigte sich eine Zunahme mit abnehmendem Verhältnis von Wellenlänge zu Plattendicke. Dabei wurde ein asymptotischer Wert v_∞ erreicht, der dem aus dem

[1]) Siehe bei H. Doerffler, ZS. f. Phys. **63**, 30, 1930. — [2]) H. Lamb, Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 114, 1916/17; siehe auch Lord Rayleigh, Proc. Math. Soc. London **20**, 225 sowie Handb. d. Phys. VI, Kap. IV, 1928 (Artikel Pfeiffer).

Grenzwinkel der Totalreflexion bestimmten entspricht. Dieser Wert der Longitudinalschallgeschwindigkeit ist bekanntlich im unendlichen Medium

$$v_\infty = \sqrt{\frac{(1-\mu)\cdot E}{\varrho\,(1+\mu)\,(1-2\,\mu)}}\,. \tag{9}$$

Mit E ist der Elastizitätsmodul, mit μ die Poissonsche Konstante und mit ϱ die Dichte bezeichnet.

Die Frequenzabhängigkeit der L.-Wellen kann dadurch erklärt werden, daß für genügend großes λ/d die zu erwartende Schallgeschwindigkeit einer unendlich ausgedehnten Platte

$$v_{\text{Platte}} = \sqrt{\frac{E}{\varrho}} \tag{10}$$

nach Maßgabe der Poissonschen Konstanten μ kleiner als v_∞ ist. Bei niedrigeren Frequenzen war im Gebiete der L.-Wellen — also bei kleinen Einfallswinkeln — oft nur noch ein einziges Interferenzmaximum zu beobachten. Nach Gleichung (7) konnte das ν nicht mehr berechnet werden. In diesem Falle wurde ν geschätzt und in (2) eingesetzt. Ein Fehler um eine Einheit machte sich durch eine bedeutende Änderung der ungefähr bekannten Schallgeschwindigkeit bemerkbar. Die vorliegenden Messungen konnten am besten erklärt werden durch eine noch weitergehende Abnahme — bis auf 0 — der Schallgeschwindigkeit der L.-Wellen. Dies kann dadurch gedeutet werden, daß man annimmt, daß ebenso wie bei den Tr.-Wellen mit wachsendem λ/d Koppelschwingungen longitudinaler und transversaler Wellen auftreten, die eine weitere Herabsetzung der Schallgeschwindigkeit hervorrufen. Es wurde auch versucht, die Messungen der Longitudinalinterferenzen durch die Annahme einer von der Frequenz unabhängigen Schallgeschwindigkeit der Größenordnung von v_∞ zu erklären; dadurch hätte sich aber ein mit dem Einfallswinkel zunehmendes Brechungsverhältnis sowie eine Streuung der Meßpunkte, die über der Meßgenauigkeit gelegen wäre, ergeben.

Wechselwellen. In derselben Weise wie für die L.- und Tr.-Wellen ist es nicht möglich, die Ordnungszahl ν' der W.-Wellen zu bestimmen. In Gleichung (4) kommen nämlich neben ν' noch die beiden Unbekannten n und $\bar{n}$ vor. Im Falle veränderlicher Brechungsverhältnisse und auch dann, wenn man nur eines als veränderlich annimmt, hat man für beliebig viele Interferenzbeobachtungen stets mehr Unbekannte als Gleichungen. Dazu kommt noch, daß die W.-Wellen nur in einem ziemlich beschränkten Einfallswinkel α' von etwa 4^0 (bei Aluminium-Xylol) auftreten. Aus denselben Gründen wie bei den Tr.-Wellen konnte auch bei ihnen die Ordnungszahl

nicht mit Sicherheit vom Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen abgezählt werden. Mit Hilfe der Tatsache, daß die Ordnungszahl der W.-Wellen hier halb so groß wie die der Tr.-Wellen ist sowie mittels der Gleichung (6) wurde die Ordnungszahl des dem Grenzwinkel der Totalreflexion nächstliegenden Interferenzmaximums abgeschätzt und n aus (4) berechnet. Das noch unbekannte $\bar{n}$ wurde durch Extrapolation gewonnen. War die aus n bestimmte Schallgeschwindigkeit nicht mit derjenigen in Übereinstimmung, die mit Hilfe der reinen Longitudinalinterferenzen erhalten wurde, so brauchte ν' nur um wenig abgeändert zu werden, bis der Anschluß an die L.-Wellen hergestellt war. Auf diese Weise konnten sämtliche zwischen dem Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen und den Interferenzmaxima der letzteren liegenden Maxima im Falle kleiner λ/d als W.-Wellen erklärt werden, aus denen sich eine konstante ($\lambda/d \to 0$) Schallgeschwindigkeit der L.-Wellen ergab. Im Falle eines endlichen Verhältnisses λ/d schienen die W.-Wellen eine mit dem Einfallswinkel zunehmende Longitudinalschallgeschwindigkeit zu ergeben. Das könnte dadurch erklärt werden, daß mit wachsendem Brechungswinkel der in der Platte vom Schall durchlaufene Weg größer wird und sich damit die Verhältnisse dem Falle des unendlichen Mediums annähern.

Im Falle merklicher λ/d, wo also nur wenige Interferenzmaxima der W.-Wellen auftreten, ist der Versuch ihrer Auswertung nicht ratsam, da sie leicht mit den benachbarten Longitudinal- und Transversalinterferenzen verwechselt werden können. Aus diesen Gründen blieben daher die Intensitätsmaxima im Grenzgebiet zwischen L.- und Tr.-Wellen im folgenden unberücksichtigt.

C. Die einzelnen Meßergebnisse.

In Fig. 8a und b ist ein Teil der Meßergebnisse an den einzelnen Platten eingetragen. Es wurden die Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer und Messing sowie Glas (Photoplatte) untersucht. Ihre Dicke betrug 0,2 bis 5 mm. In den Schaubildern ist die Schallgeschwindigkeit in Funktion des Brechungswinkels, also des Winkels, unter dem der Strahl in der Platte verläuft (mit der Frequenz bzw. der Ordnungszahl p der Oberschwingungen des Quarzkristalls als Parameter), aufgetragen. Die Tr.-Wellen wurden im allgemeinen bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen verfolgt, also bis zu einem Brechungswinkel $\bar{\beta}$ von etwa 28°. Aus den Figuren ersieht man die Frequenzabhängigkeit der Tr.-Wellen, die sich asymptotisch einem Grenzwert, dem *reiner* Tr.-Wellen nähert. Über den Verlauf der Kurven bis zum Einfallswinkel 0

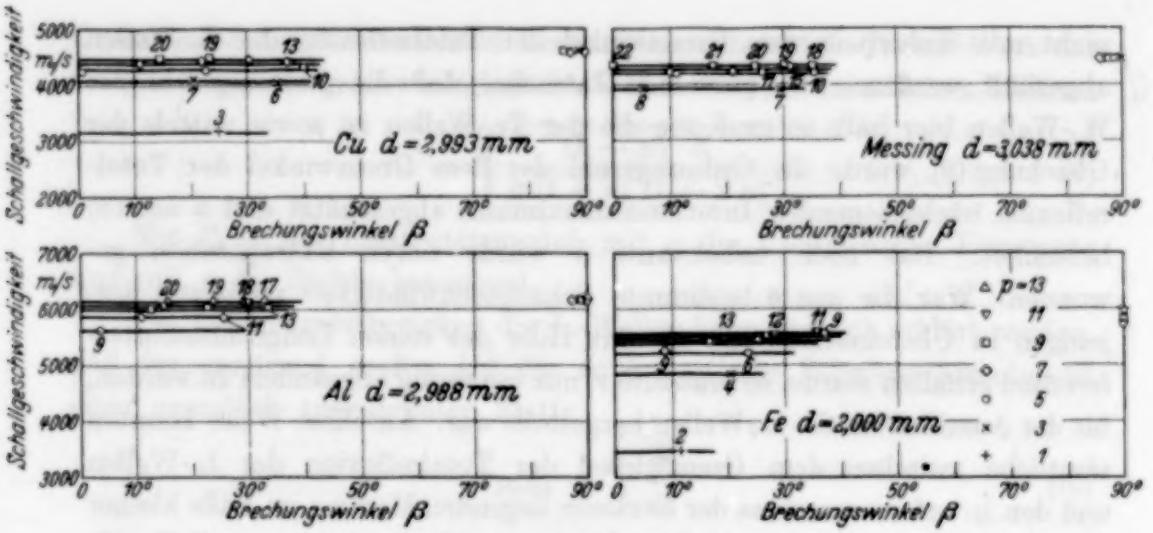


Fig. 8a. Longitudinalwellen.

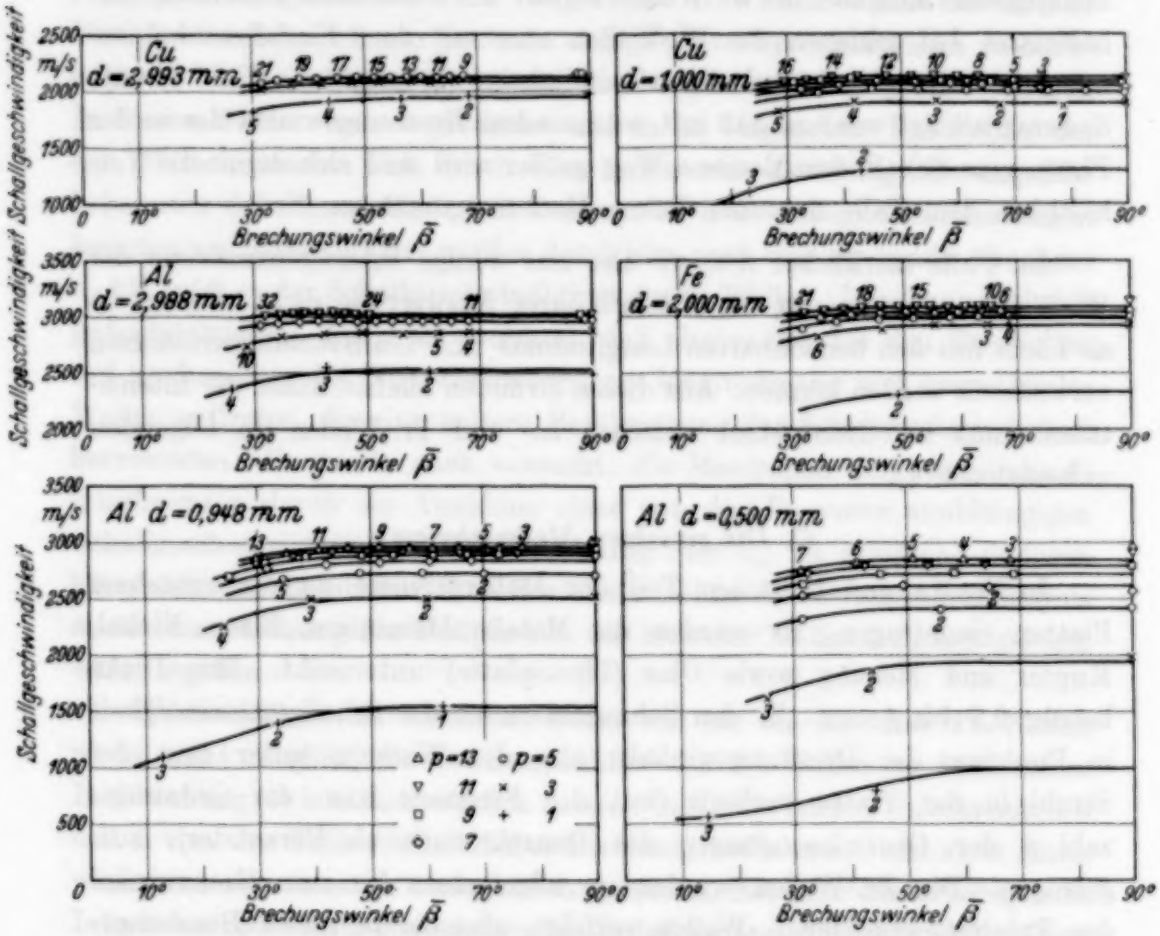


Fig. 8b. Transversalwellen.

Fig. 8a und b. An verschiedenen Metallplatten gemessene Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Brechungswinkel. Mit p ist die Zahl der Oberschwingungen des Quarzkristalls bezeichnet. Zugehörige Frequenzen siehe Tabelle 1. Die bei den Meßpunkten stehenden Zahlen geben die Ordnungszahlen der Interferenzen an.

kann noch nichts Endgültiges gesagt werden; angesichts der Messungen bei den niedrigeren Frequenzen hat es jedoch den Anschein, als ob sie bei einem Brechungswinkel von etwa 20° einen Wendepunkt hätten und sich dann mit zur β-Achse paralleler Tangente einem endlichen Wert nähern würden. Bei den höheren Oberschwingungen — Frequenzen — gehen die Kurven allmählich in Gerade parallel zur β-Achse über. Da die aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion erhaltenen Schallgeschwindigkeitswerte der Tr.-Wellen mit den nach der Interferenzmethode gemessenen übereinstimmten, wurden erstere bei der Zeichnung der Kurven mitverwertet. Bei den Tr.-Wellen ergaben sich lediglich bei den hohen Oberschwingungen infolge der hier weniger großen Schallstärken etwas größere Werte der

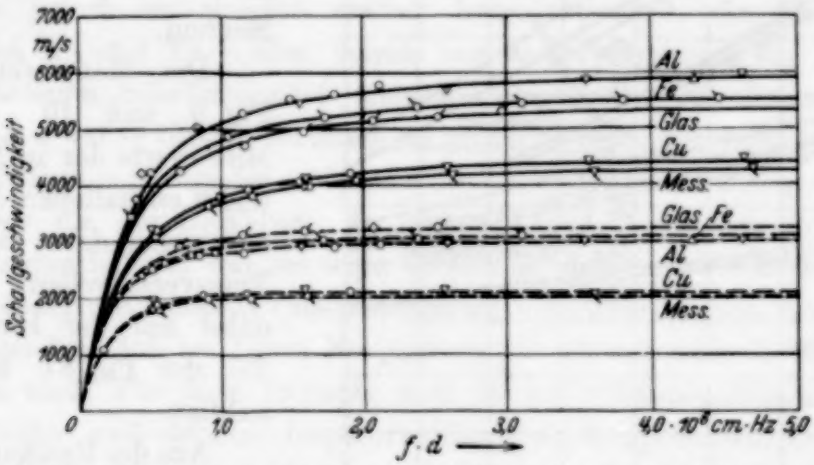


Fig. 9. Die Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Produkt aus Frequenz und Plattendicke. Ausgezogen: Longitudinalwellen. Gestrichelt: Transversalwellen.

Zeichen siehe Fig. 10.

Schallgeschwindigkeit aus der Totalreflexion als wie aus den Interferenzen. Diese Erscheinung trat besonders bei den dünnen Platten auf. Das hat seinen Grund darin, daß das Verhältnis der beobachteten Maximalintensität zur Minimalintensität mit der Plattendicke, d. h. mit abnehmendem λ/d, wesentlich kleiner wurde. Zwischen den Maxima ging bei merklicher Schallstärke die *Intensität des durchgelassenen Schalles nie ganz auf* 0 *zurück*. Infolge des erwähnten, bei kleinem λ/d geringeren Kontrastes der Interferenzmaxima ist das Auflösungsvermögen der Versuchsanordnung in der Beobachtung sehr hoher Ordnungszahlen beschränkt. Diese Grenze wurde mit dem zur Verfügung stehenden relativ kleinen Hochfrequenzgenerator noch nicht ganz erreicht. Doch wird im Falle, wo keine Interferenzbeobachtungen mehr möglich sind, der Grenzwinkel der L.- und Tr.-Wellen um so besser zu beobachten sein. Bei der vorliegenden Arbeit war die

höchste an einer 5 mm starken Aluminiumplatte beobachtete Ordnungszahl die sechzigste (bei Tr.-Wellen).

Aus Fig. 9 ist die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit noch besser ersichtlich. Wird als Abszisse nicht die Frequenz f, sondern das Produkt aus ihr und der Plattendicke d (Fig. 10), oder das Verhältnis λ/d aufgetragen, so erhält man für einen bestimmten Stoff nur eine *einzige* Kurve. Durch Extrapolation der Schallgeschwindigkeiten auf $1/fd = 0$ erhält man die Werte für unendliches Medium.

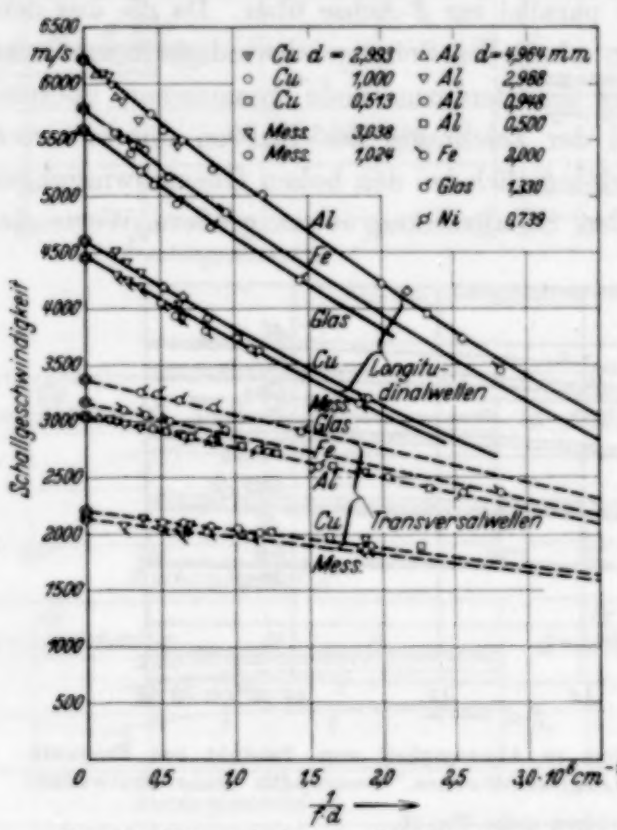


Fig. 10. Extrapolation der Schallgeschwindigkeit auf den Fall des unendlichen Mediums ($1/fd = 0$).

Die Meßpunkte der Fig. 9 und 10 stellen Mittelwerte der in Fig. 8a und b enthaltenen Einzelmessungen dar. Bei den Transversalwellen wurde dabei nur der konstante Teil der Fig. 8b berücksichtigt.

Aus der Brechung von Ultraschallwellen an Prismen habe ich schon in einer früheren Arbeit (l. c.) die Schallgeschwindigkeit reiner Longitudinalwellen verschiedener fester Stoffe bestimmt. Unter Berücksichtigung der damaligen geringeren Meßgenauigkeit besteht Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen.

Die Drehkeilmethode von Bär und Walti (l. c.) besteht darin, daß sie die Meßwerte von $\sin^2\alpha$ — als Ordinate — in Funktion von $1/d^2$ (α = Einfallswinkel; d = Dicke der spitzen Keile an der Meßstelle) aufträgt. Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt nach Gleichung (2) n^2. Unter der Voraussetzung, daß sich n weder mit α noch mit der Frequenz ändert, sind nach (2) Geraden zu erwarten. Tatsächlich erhielten Bär und Walti (l. c.) für die Tr.-Wellen *keine* Geraden, sondern Kurvenscharen, die für kleine Einfallswinkel gegen die Abszissenachse zu konvex, und für große Einfallswinkel gegen diese Achse konkav gekrümmt waren.

Zeichnet man nun aus den vorliegenden Messungen (Fig. 9) $\sin^2\alpha$ in Funktion von $1/d^2$ auf, so ergibt sich obige Kurvenform. Die obengenannten Autoren erklärten diesen Kurvenverlauf mit einem Anwachsen der Schallgeschwindigkeit, auf das ein Maximum bei $\beta = 45^0$ folgte, sowie einer Abnahme derselben mit wachsendem Einfallswinkel. Da bei ihrer Methode nicht berücksichtigt wird, daß sich n mit d ändert, kamen sie zu dem im Falle großer Einfallswinkel von vorliegenden Messungen abweichenden Ergebnis.

D. Weitere Beobachtungen.

Die Intensität der Interferenzmaxima nahm bei L.- und Tr.-Wellen bis dicht vor den Grenzwinkeln der Totalreflexion nur unmerklich ab. Dort erfolgte jedoch ein ziemlich rascher Intensitätsabfall. Im Grenzgebiet zwischen L.- und Tr.-Wellen konnte nur andeutungsweise ein Minimum der mittleren Schallintensität festgestellt werden. Die Intensität der Tr.-Wellen war — obwohl bei ihnen ein größerer Anteil der Primärintensität durch Reflexion infolge des größeren Einfallswinkels verloren ging — ebenso groß wie die der L.-Wellen. In einigen Fällen, besonders für kleines Brechungsverhältnis, war sie sogar größer als die der L.-Wellen. Dies ist im Einklang mit anderen Untersuchungen, wie etwa der von Röhrich[1]), der feststellte, daß bei hohen Frequenzen nur schwer reine L.-Wellen anzuregen sind. Für diese Tatsache sind die im nichtunendlichen Medium sehr leicht auftretenden frequenzabhängigen Koppelschwingungen mit den Tr.-Wellen (Biegewellen) verantwortlich. Aus Fig. 10 ergibt sich ferner in Übereinstimmung mit den Messungen von Röhrich, daß für genügend hohe Frequenzen Longitudinal- und Transversalschallgeschwindigkeit bei nicht zu dicken Körpern (im Vergleich zur Wellenlänge) allmählich ineinander übergehen. Im anderen Falle ($\lambda/d \to 0$) erhält man nach vorliegenden Messungen zwei verschiedene Werte, nämlich die beiden Schallgeschwindigkeiten im unendlichen Medium.

Dicht vor dem Grenzwinkel der Totalreflexion der L.-Wellen zeigten die Tr.-Wellen einen raschen Intensitätsabfall. Die Intensität bleibt dann mit wachsendem Brechungswinkel über einen größeren Winkelbereich konstant, um erst ganz in der Nähe der Grenze der Totalreflexion merklich abzufallen. Die Ordnungszahlen der Beugungsbilder der durch die Platten austretenden Ultraschallstrahlen bewegten sich zwischen 7 und 1 (für die Maxima) bei Grund- bzw. höchsten zur Messung verwandten Quarz-Oberschwingungen.

[1]) K. Röhrich, ZS. f. Phys. **73**, 812, 1932.

Bei genügender Schallintensität wurden neben den normalen Interferenzmaxima weitere, aber merklich schwächere festgestellt. Sie machten sich allerdings nur bei genügend großen Abständen der Hauptmaxima (also bei großem λ/d) bemerkbar. Charakteristisch für sie war, daß ihre verschiedenen Beugungsordnungen nie *gleichzeitig* (bei gleichem Einfallswinkel) Maximalwerte der Helligkeit aufwiesen. Die zweite oder dritte

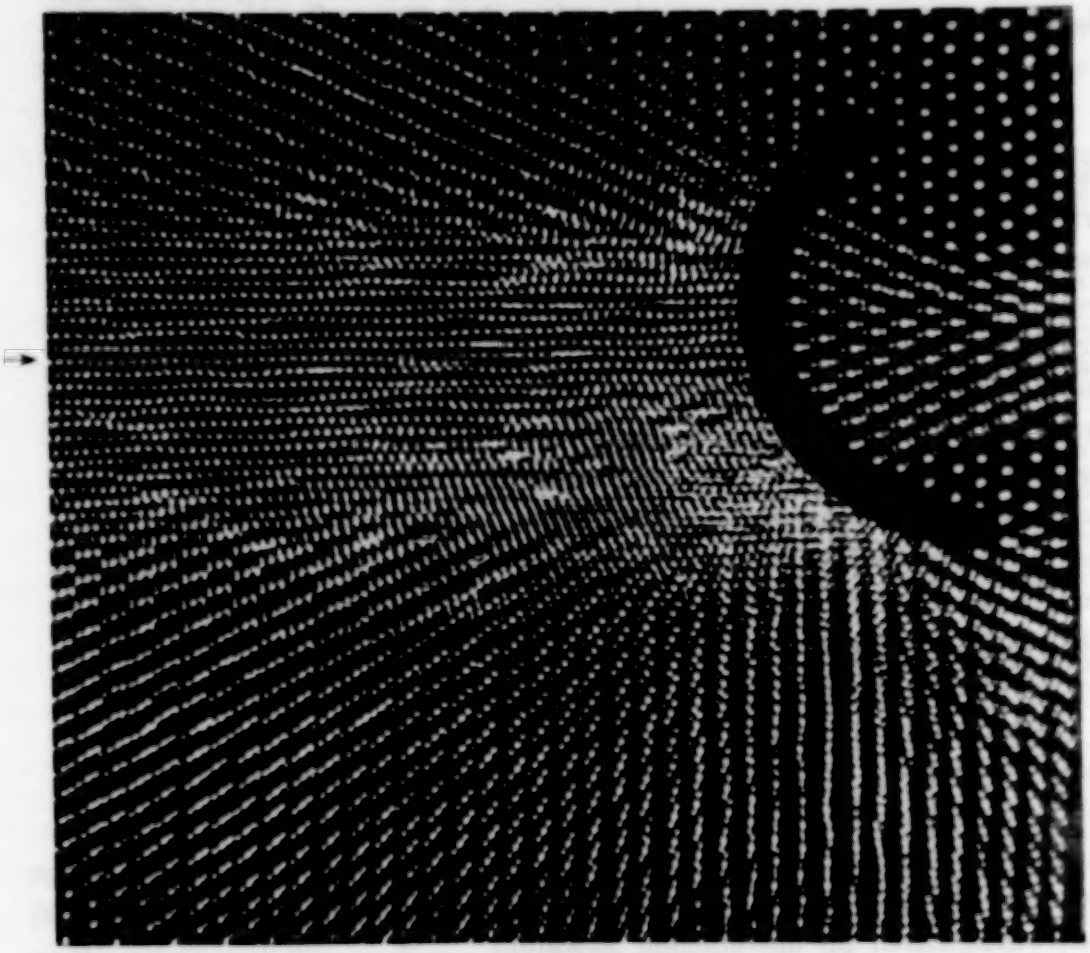


Fig. 11. Ultraschallkonvexspiegel. → Richtung der einfallenden Strahlen.

Ordnung des Beugungsbildes hatte also bei gewissen Einfallswinkeln eigene Interferenzmaxima. Es wurde auch schon beobachtet, daß die zweite und vierte Ordnung gleichzeitig Helligkeitsmaxima zeigten, während dies bei der dritten Ordnung, die manchmal überhaupt nicht vorhanden war, und der ersten, die nie ganz auf 0 zurückging, nicht der Fall war. Es soll zunächst jedoch noch keine Deutung dieser Erscheinung versucht werden.

Als Demonstrationsversuch der *Reflexion* und *Brechung* von Ultraschallwellen sei in diesem Zusammenhange noch das Photo (positiv) von Fig. 11

eingefügt, das das Schallfeld eines 1 mm starken Konvexspiegels (aus Messing) zeigt, auf den ein Parallelstrahlenbündel auftrifft[1]). Hinter dem Spiegel sieht man den gebrochenen, auf einen Brennpunkt zulaufenden Schall. Die Größe des Schallfeldes war 4×4 cm^2. Die Zahl der Löcher der Lochblende betrug etwa 1000! Die Aufnahme erfolgte mit monochromatischem Licht. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei zu großen Schallstärken leicht unscharfe Bilder erhalten werden, was auf Temperaturgradienten[2]) (infolge der Schallwellen) in der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Besonders deutlich ist diese Erscheinung an der Grenzfläche zweier übereinander geschichteter Flüssigkeiten zu beobachten.

Es sei auch noch erwähnt, daß ähnlich, wie dies auch schon in Luft festgestellt wurde, infolge des Schalldrucks, vom Quarzkristall eine Flüssigkeitsströmung ausging, die durch kleine in ihr enthaltene Staubteilchen sichtbar gemacht werden konnte.

IV. Absorption.

Da die vorliegenden Messungen in erster Annäherung ohne die Berücksichtigung der Absorption ausgewertet werden konnten, wurde bis jetzt nicht näher darauf eingegangen. Dies soll jedoch im folgenden geschehen. Für ein absorbierendes Medium gelten bekanntlich die Kettelerschen Gleichungen

$$n_\alpha^2 - \varkappa_\alpha^2 = n_0^2 - \varkappa_0^2 \tag{11}$$

und

$$n_\alpha \varkappa_\alpha \cos\beta = n_0 \varkappa_0. \tag{12}$$

Mit n_α und $\varkappa_\alpha$ sind die mit dem Einfallswinkel α veränderlichen Werte von Brechungsindex und (Wellen-)Absorptionskoeffizient bezeichnet; mit n_0 und $\varkappa_0$ ihre Werte für $\alpha = 0$. β ist der Brechungswinkel. Geht man mit dem Brechungsgesetz

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n_\alpha$$

in (12) ein, so ergibt sich

$$\varkappa_\alpha^2 (n_\alpha^2 - \sin^2\alpha) = n_0^2 \cdot \varkappa_0^2. \tag{13}$$

Hieraus folgt — da alle in der Gleichung vorkommenden Größen positiv sind —, daß der Brechungsindex eines absorbierenden Mediums stets größer als der Sinus des Einfallswinkels sein muß, d. h., daß auch

[1]) Nach der Lochblendenmethode von R. Bär u. E. Meyer (Helv. Phys. Acta **6**, 570, 1933) aufgenommen. — [2]) Vgl. auch C. Bachem u. E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **89**, 502, 1934.

im Falle $\varkappa \ll 1$ strenggenommen überhaupt gar keine Totalreflexion auftreten kann. Orbán[1]), später Jentsch und Steps[2]) haben wohl zuerst (für Röntgenstrahlen) darauf hingewiesen. Auf Grund der Kettelerschen Gleichungen wächst also mit zunehmendem Einfallswinkel das Brechungsverhältnis — zuerst unmerklich — dann, in der Gegend des „Grenzwinkels der Totalreflexion" schneller oder, wie in unserem Falle, die Schallgeschwindigkeit nimmt ab. Nach dem Winkel der „Totalreflexion" findet ein rasches Anwachsen von n_a statt. Für $\alpha = 90^0$ wird n_a stets — im Falle sehr kleiner Absorption nur wenig — größer als 1.

Die Versuche zeigten nun, daß gemäß der Theorie auch nach dem „Grenzwinkel der Totalreflexion" noch durch die Platten hindurchgehender Schall auftrat. Dieser konnte jedoch nur bei genügend großer Primärintensität in sehr geringer Stärke festgestellt werden. Aus diesem Grunde war der Grenzwinkel der Totalreflexion bei großem λ/d, wo die einzelnen Interferenzmaxima in großem Abstande aufeinander folgten, nicht sehr definiert. Für kleines λ/d erfolgte der Intensitätsabfall jedoch sehr scharf. Da der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ für Metalle bei Ultraschallwellen von der Größenordnung von 10^{-2} ist[3]), beträgt die zu erwartende Änderung von n_a nur etwa 1%. Infolge des Abfalles von n_a mit zunehmendem Einfallswinkel (unter dem Einfluß der Biegewellen) wurde eine solche Feststellung bei den über einen größeren Winkelbereich gemessenen Transversalwellen erschwert. Für genügend kleines λ/d liegen die Verhältnisse günstiger, da eine merkliche Änderung von n_a in diesem Falle auf ein kleines Gebiet bei kleinen Einfallswinkeln beschränkt ist. Da die hohen Interferenzordnungszahlen, infolge der Meßfehler, aus den Messungen nicht exakt berechnet werden konnten, bestand eine gewisse Toleranz in der Auf- oder Abrundung der Meßwerte. Wurden die berechneten, hohen, auf ganze Zahlen stets abgerundeten Ordnungszahlen nicht zu groß (im Rahmen des durch die Meßgenauigkeit Bedingten) gewählt, so ergab sich nach einem geringen Abfall von $\bar{n}$ bei kleinen Einfallswinkeln ein sehr flaches Minimum bei $\bar{\beta}$ etwa $= 45^0$, das sich mit abnehmendem λ/d nach kleineren Winkeln hin verschob.

Nach Gleichung (11) und (13) ist

$$n_a^2 - \varkappa_a^2 = n_0^2 - \varkappa_0^2 \tag{11}$$

und

$$\varkappa_a^2 (n_a^2 - \sin^2 \alpha) = n_0^2 \cdot \varkappa_0^2. \tag{13}$$

---

[1]) G. Orbán, ZS. f. Phys. **85**, 741, 1933. — [2]) F. Jentsch u. H. Steps, ebenda **91**, 151, 1934. — [3]) Aus der Änderung der Anzahl der Beugungsordnungen nach dem Durchgang durch Platten nach vorläufiger Messung.

Eliminiert man $\varkappa_a$, so erhält man

$$n_a^2 - \frac{n_0^2 \cdot \varkappa_0^2}{n_a^2 - \sin^2 \alpha} = n_0^2 - \varkappa_0^2$$

oder

$$\varkappa_0^2 \left(\frac{n_0^2}{n_a^2 - \sin^2 \alpha} - 1 \right) = n_a^2 - n_0^2,$$

also

$$\varkappa_0^2 = \frac{n_a^2 - n_0^2}{\frac{n_0^2}{n_a^2 - \sin^2 \alpha} - 1}. \tag{14}$$

Aus (14) kann also der Absorptionskoeffizient berechnet werden, wenn die Änderung des Brechungsverhältnisses in Funktion vom Einfallswinkel α gemessen wird.

V. Die elastischen Konstanten der festen Körper.

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten der oben gemessenen festen Körper braucht man die Werte der Schallgeschwindigkeit in den Platten für den Fall des unendlichen Mediums.

Für die Longitudinalwellen gilt nach früherem

$$v_\infty = \sqrt{\frac{(1-\mu)\,E}{\varrho\,(1+\mu)\,(1-2\,\mu)}}, \tag{9}$$

für die Transversalwellen

$$\bar{v}_\infty = \sqrt{\frac{F}{\varrho}} \tag{1}$$

oder

$$\bar{v}_\infty = \sqrt{\frac{E}{2\,(1+\mu)\cdot\varrho}}. \tag{15}$$

Aus (9) und (15) ergibt sich für das Verhältnis k von Longitudinal- zu Transversalschallgeschwindigkeit im unendlichen Medium

$$k = \frac{v_\infty}{\bar{v}_\infty} = \sqrt{\frac{2\,(1+\mu)\,(1-\mu)}{(1+\mu)\,(1-2\,\mu)}}$$

oder

$$k^2 = 2\,\frac{1-\mu}{1-2\,\mu}. \tag{16}$$

Daraus ergibt sich für die Poissonsche Konstante

$$\mu = \frac{k^2 - 2}{2\,(k^2 - 1)}. \tag{17}$$

Für die weiteren elastischen Konstanten erhält man

$$F = \bar{v}_\infty^2 \cdot \varrho \tag{18}$$

und

$$E = 2\,(1 + \mu) \cdot F. \tag{19}$$

Die bei Hörschall bekannte Schallgeschwindigkeit v_{Stab} in Stäben und Platten ist

$$v_{\text{Stab}} = \sqrt{\frac{E}{\varrho}}. \tag{20}$$

In Tabelle 7 sind in der zweiten Spalte die Schallgeschwindigkeitsmessungen der L.-Wellen durch Totalreflexion und in der nächsten die durch Interpolation auf unendliches Medium mittels der Interferenzbeobachtungen gefundenen Werte enthalten; dann kommt ihr Mittelwert sowie die Transversalschallgeschwindigkeit. Bei ihr wurde eine Mittelwertbildung bereits graphisch in den Schaubildern vorgenommen. Die siebte Spalte bringt die Poissonsche Konstante μ, die nächste die gemessene Dichte der festen Körper. Darauf folgt der Elastizitäts- sowie der Schubmodul. In der letzten Spalte steht die aus den Messungen berechnete, nicht unmittelbar gemessene Schallgeschwindigkeit in Stäben und Platten bei Hörschall. Die Messungen sind in Übereinstimmung mit den bei Niederfrequenz gefundenen Werten.

Tabelle 7. Messungen bei 20° C.

Stoff	v_∞ aus der Totalreflexion m/sec	v_∞ durch Interferenz m/sec	v_{Mittel} m/sec	$\bar{v}_\infty$ m/sec	k	μ	ϱ g/cm³	E in 10^{11} dyn/cm²	F in 10^{11} dyn/cm²	v_{Stab} m/sec
Al	6160	6210	6185	3050	2,03	0,340	2,68	6,69	2,49	4990
Fe	5870	5800	5835	3180	1,84	0,290	8,35	21,8	8,45	5110
Cu	4600	4610	4605	2210	2,08	0,351	8,70	11,6	4,29	3630
Messing	4415	4450	4430	2140	2,07	0,348	8,41	10,45	3,85	3520
Glas	5650	5610	5630	3370	1,67	0,2205	2,58	7,08	2,93	5230

Da die für verschiedene Einfallswinkel gemessenen Interferenzmaxima — auch nach neuer Justierung — im Mittel auf etwa 10′ genau reproduzierbar waren, beträgt die Relativgenauigkeit bei einer einzelnen Interferenzbeobachtung etwa $5^0/_{00}$. Durch Mittelwertbildung erreicht man also bei den Interferenzbeobachtungen eine Relativgenauigkeit von etwa $1^0/_{00}$. Die Absolutgenauigkeit (für Schallgeschwindigkeitsmessungen und elastische Konstanten) ist etwas kleiner, da in sie noch die Genauigkeit der Frequenz- und Wellenlängenmessung im Xylol eingeht. Sie dürfte 1% wohl nicht

überschreiten. Etwa ebenso groß dürfte der Fehler des Mittelwertes der Messungen des Winkels der Totalreflexion sein.

Zusammenfassung.

1. In vorliegender Arbeit wurde zunächst die Schallgeschwindigkeit von Xylol mit Ultraschallwellen zu 1321 $\pm$ 4 m/s nach der Beugungs- und Schlierenmethode bestimmt.

2. An verschiedenen Metallen sowie Glas wurde der Grenzwinkel der Totalreflexion für Longitudinal- und Transversalwellen gemessen. Die hieraus berechnete Schallgeschwindigkeit der Transversalwellen zeigte eine Frequenzabhängigkeit, die auf das Auftreten von Biegewellen (gekoppelten Longitudinal-Transversalwellen) zurückgeführt wurde. Der Grenzwinkel der Totalreflexion der Longitudinalwellen konnte infolge der Störung durch die Transversalwellen nur dann deutlich beobachtet werden, wenn das Verhältnis von Schallwellenlänge λ zu Plattendicke d genügend klein war. Auch der Grenzwinkel der Totalreflexion der Transversalwellen wurde in diesem Falle schärfer. Für $\lambda/d = 0$ wurde die Schallgeschwindigkeit reiner Transversalwellen im unendlichen Medium asymptotisch erreicht.

3. Die beim Durchdrehen der Platten auftretenden, sehr scharfen Intensitätsmaxima des durchgelassenen Schalles wurden nach einer neuen Methode ausgewertet zur Bestimmung von Brechungsverhältnis und Schallgeschwindigkeit. Die Transversalwellen zeigten neben der aus der Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion bekannten Dispersion eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit mit kleineren Einfallswinkeln. Für genügend große Brechungswinkel blieb die Schallgeschwindigkeit praktisch konstant. Die Longitudinalwellen wiesen auch eine Frequenzabhängigkeit auf. Im Falle $\lambda/d = 0$ wurde der Maximalwert, die Schallgeschwindigkeit im unendlichen Medium asymptotisch erreicht.

4. Die Absorption, die eine Unschärfe des Grenzwinkels der Totalreflexion bewirkt, machte sich bei den Messungen — abgesehen von bei großen Plattendicken unliebsamem Intensitätsverlust — nicht besonders störend bemerkbar, da der Absorptionskoeffizient der Ultraschallwellen der Metalle in erster Annäherung gegen 1 zu vernachlässigen ist. Strenggenommen tritt jedoch überhaupt kein Grenzwinkel der Totalreflexion auf, was auch beobachtet werden konnte. Aus den Kettelerschen Gleichungen kann der Absorptionskoeffizient von Ultraschallwellen[1]) be-

[1]) Dies gilt natürlich auch — genügende Meßgenauigkeit vorausgesetzt — für alle anderen Wellenstrahlen.

stimmt werden, wenn die Änderung des Brechungsverhältnisses mit dem Einfallswinkel gemessen wird.

5. Aus den Schallgeschwindigkeitsmessungen wurden die elastischen Konstanten: Elastizitätsmodul, Schubmodul und Poissonsche Konstante bestimmt.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Reiher dafür zu danken, daß er mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen. Die Beschaffung der Versuchsanordnung verdanke ich der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Der Firma B. Halle, Berlin, schulde ich Dank für die Überlassung des Quarzkristalles.

Die Wieland-Werke in Ulm haben mir dankenswerterweise die genauen, planparallelen Metallplatten, die zu den Versuchen benötigt wurden, zur Verfügung gestellt.

Die NH-Banden bei λ 3360.

Von **Gösta W. Funke** in Stockholm.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1935.)

Es wird über eine eingehende Analyse der Banden bei λ 3360 und 3370 berichtet, über ihre Λ- und Spinaufspaltung, und über einen Verbreiterungseffekt, den man bei diesen Banden beobachten kann. Die Banden bilden die 0—0- und 1—1-Übergänge eines $^3\Pi$—$^3\Sigma$-Systems. Die Aufnahmen sind bei einer Dispersion von 0,42 Å/mm gemacht worden.

Das Bandenspektrum von NH bei λλ 3360, 3370 ist Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen[1]). Hulthén und Nakamura stellten fest, daß es sich um die 0—0- und 1—1-Banden eines $^3\Pi$—$^3\Sigma$-Systems handelte, aber es hat sich als sehr beschwerlich erwiesen, eine eingehende Analyse des Spektrums auszuführen, teils darauf beruhend, daß die B-Werte in $^3\Pi$ und $^3\Sigma$ so nahe gleich sind, was bewirkt, daß die Q-Zweige dichte Linienanhäufungen bilden, die sehr schwer aufzulösen sind. Hierzu kommt auch, daß die intensive 0—0-Bande der zweiten positiven Stickstoffgruppe eine nach Violett abschattierte Kante bei λ 3371 hat, deren Linien sich über das schon an sich dichte Linienkonglomerat der NH-Bande legen und dadurch noch mehr die Analyse erschweren.

Experimentelles. Um überhaupt mit diesem System anfangen zu können, müssen also zwei Bedingungen erfüllt werden; man muß sich von dem störenden Stickstoffspektrum befreien, und die Aufnahmen müssen mit einem Spektrographen größtmöglichen Auflösungsvermögens gemacht werden. Ein Weg, das Stickstoffspektrum zu beseitigen, ist der, daß man als Lichtquelle eine Leuchtgasammoniakflamme oder eine Sauerstoffammoniakflamme benutzt, aber das Spektrum, das dabei erhalten wird, ist zu lichtschwach, als daß man es in einem großen Spektrographen erhalten könnte. Hier wurde darum ein Vakuumlichtbogen benutzt, der auch als Druckbogen verwendet werden konnte. Um die günstigsten Bedingungen zu finden, wurden zuerst Versuche mit verschiedenen Stickstoff-Wasserstoffmischungen angestellt, aber ohne befriedigende Resultate zu bekommen. Es zeigte sich allerdings, daß die Stickstoffbanden schwächer werden, wenn der Druck erhöht wird. Besser fielen Experimente mit Ammoniak aus, und wenn man

[1]) A. Fowler u. C. C. L. Gregory, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **218**, 251, 1919; K. Gleu, ZS. f. Phys. **38**, 176, 1926; E. Hulthén u. S. Nakamura, Nature **119**, 235, 1927; R. W. B. Pearse, Phys. Rev. **37**, 1712, 1931; H. Batsch, Ann. d. Phys. **18**, 81, 1933; Ritzmann, Dissertation Breslau, 1934.

das Gas strömen läßt und den Druck über 2 Atm. hält, ist das Spektrum vollständig sauber. Der erhöhte Druck ist jedoch mit einem neuen Nachteil verbunden; die Linienbreite wird mit dem Druck vergrößert. Die für die Analyse geeignetste Platte wurde darum bei 1000 mm Druck exponiert.

Auf Grund der oben erwähnten Versuche wurde die Aufnahme jetzt in folgender Weise gemacht. Als Lichtquelle wurde ein Druckbogen mit besonders kräftiger Wasserkühlung benutzt, die wenigstens bis zu 15 Amp. belastet werden konnte. Der Lichtbogen brannte zwischen zwei Elektroden von Wolfram, das unter diesen Umständen kein störendes Atomspektrum gibt. 440 Volt Spannung wurde benutzt. Es kann erwähnt werden, daß dieser Lichtbogen ein außergewöhnliches Aussehen hat, insofern, daß er sich, wenn der Druck erhöht wird, zu einem schmalen Faden zusammenzieht, der sich unter der Einwirkung des Feldes der beiden Elektroden in einer Schlinge nach außen krümmt. Wenn man den Druck oder die Stromstärke zu hoch anwachsen läßt, biegt sich diese Schlinge so viel hinaus, daß sie abbricht und der Bogen erlischt. Auch bei solchen Drucken und Stromstärken, wo der Bogen ohne zu erlöschen brannte, schwenkte der schmale leuchtende Faden hin und her und darum wurde der ganze Bogen auf Räder gesetzt, so daß man mit Hilfe eines Hebels während der Dauer der Exposition das Bild des schmalen Lichtbogens auf dem Spalt halten konnte. Von einer Bombe mit flüssigem Ammoniak wurde das Gas in den Druckbogen hineingeleitet und von diesem wurde es in Wasser hinausgeführt, wo der Teil des Ammoniaks, der von dem Lichtbogen nicht zersetzt worden war, absorbiert wurde. Bei den Versuchen, bei welchen der Druck im Bogen niedriger als der Luftdruck war, wurde eine Wasserstrahlpumpe benutzt, um das Gas aus dem Bogen zu saugen. Diese dient dabei zugleich als Pumpe und als Absorptionsmittel für Ammoniak und ist in einem Fall wie diesem, wo die OH-Banden nicht stören, die einfachst denkbare Anordnung. Um das erforderliche Auflösungsvermögen zu erhalten, wurden die Aufnahmen in der vierten Ordnung unseres großen Konkavgitters gemacht, das in diesem Gebiet eine Dispersion von 0,42 Å/mm gibt.

Analyse. Eine vollständige $^3\Pi - {}^3\Sigma$-Bande soll aus 27 Zweigen bestehen, wie es mit dem Hydrid des nächstfolgenden Elementes in derselben Spalte des periodischen Systems, nämlich PH[1]), der Fall ist. Für das NH-Molekül ist jedoch nicht zu erwarten, daß alle diese Zweige vorhanden sind, weil der Abstand der Komponenten in $^3\Pi$ 10 bzw. 20 cm^{-1} beträgt und $^3\Pi$ also in diesem Falle unter Hunds Kopplungsfall b) fällt. Hier wurden

[1]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 328, 1930.

9 Hauptzweige, ein P- und ein R-Satellit beobachtet. Die übrigen 8 Nebenzweige, die zu erwarten wären, wenn $^3\Pi$ dem Falle b) nahe steht, sind offensichtlich zu schwach, um auf der Platte hervorzutreten. Die Q-Satelliten können nicht von der zusammengedrängten Menge von anderen Linien getrennt werden. Die P- und R-Satelliten sind nämlich zu schwach, als daß man sie auf den Platten der vierten Ordnung entdecken könnte; sie sind auf einer überexponierten Platte der ersten Ordnung gemessen, also mit einer Dispersion von ungefähr 1,7 Å/mm. Man könnte möglicherweise denken, daß diese schwachen Zweige von dem Stickstoffisotop N^{15} herrühren, aber dies ist unmöglich, da $\varrho - 1$ und $\varrho^2 - 1$ negativ sind, und $\nu_v^i - \nu = (\varrho - 1)\,\nu_v$ oder $\nu_r^i - \nu = (\varrho^2 - 1)\,\nu_r$ die Isotopenlinien an der roten Seite der Hauptlinien von R_2 geben würde. Der P-Satellit liegt zwar an der richtigen Seite von P_2, aber die Aufspaltung wird mit steigendem K verkleinert anstatt vergrößert wie es sein sollte, wenn es sich um einen Rotationsisotopieeffekt handelte. Der Kernschwingungseffekt kommt hier überhaupt nicht in Betracht, da er wegen der Gleichheit von ω' und ω'' sehr klein ist.

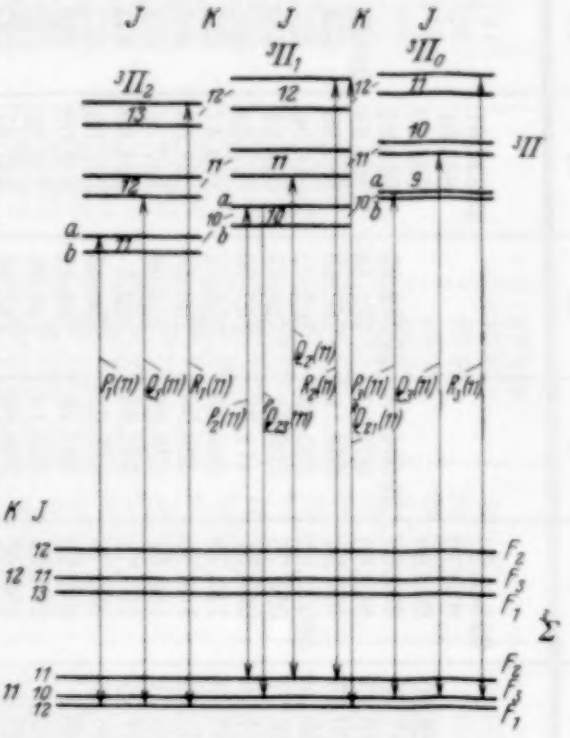


Fig. 1. Termschema.

R_1, R_2, R_3 und Q_1 bilden Kanten, die gegen Rot abschattiert sind. Q_2, Q_3 und die P-Zweige dagegen bilden keine Kanten. Auf Grund dieser Tatsachen kann man jetzt die eigenartige Struktur dieses Bandensystems verstehen. Die Abschattierung an der kurzwelligen Seite des Maximums ist durch die Q_2- und Q_3-Zweige bedingt und speziell dadurch, daß der Abstand zwischen den verschiedenen Linien in Q_3, wenn man von Rot zu kürzeren Wellenlängen geht, anfangs abnimmt, bis ein Abstandsminimum bei $K = 9$ erreicht ist, und dann wieder wächst. Von dem Linienabstand innerhalb der P-Zweige gilt auch, was von Q_3 gesagt worden ist.

Das Termschema, das in Fig. 1 wiedergegeben ist, kann nicht in allen Einzelheiten aus Tatsachen, die von NH bekannt sind, abgeleitet werden, sondern man muß sich auch von einem Vergleich mit anderen gleichartigen bekannten Spektren führen lassen. Daß der $^3\Sigma$-Zustand als $^3\Sigma^-$ bezeichnet

Tabelle 1. Tabelle der Bandenlinien. 0—0.

K	P_3	Q_3	R_3	P_2	Q_2	R_2	P_1	Q_1	R_1	$P_{Q_{23}}$	$R_{Q_{21}}$
0									29772,58		
1			29843,20			29832,61			809,84		
2			873,10			863,31			846,17		
3		29782,90	902,89			894,10			881,18		
4		777,38	932,69	29634,28	29762,26	925,24			915,22		
5	29609,71	773,43	962,96	601,20	761,46	956,65	29588,46		948,34		
6	575,32	770,65	993,36	568,11	760,69	987,90	558,07		981,04		
7	541,78	768,52	30023,69	535,55	759,71	30018,96	527,48		30013,08	29536,68	30020,09
8	508,82	766,57	053,75	503,43	758,61	049,57	496,69		044,72	504,65	050,80
9	476,32	764,98	083,51	471,71	757,70	079,84	466,00		075,70	472,72	081,05
10	444,24	763,20	112,76	440,20	756,52	109,47	435,46		105,94	441,23	110,66
11	412,70	761,46	141,56	409,08	755,48	138,68	405,06		135,69	410,35	140,03
12	381,38	759,71	169,64	378,28	753,92	167,16	374,84	29751,43	164,61	379,28	
13	350,52	757,70	197,11	347,85	752,3	194,89	344,83	750,3	192,72		
14	320,03	755,48	223,76	317,61	750,45	221,88	315,15	749,0	220,10		
15	289,87	753,3	249,68	287,78	748,41	248,02	285,64	747,27	246,53		
16	260,06	750,8	274,54	258,19	746,20	273,22	256,50	745,31	272,02		
17	230,53	747,8	298,51	228,94	743,55	297,37	227,64	742,81	296,41		
18	201,33	744,49	321,30	199,96	740,63	320,36	198,92	740,1	319,75		
19	172,36	740,63	342,99	171,28	737,03	342,15	170,43	737,03	341,79		
20	143,72	737,03	363,32	142,77	733,10	362,58	142,23	733,10	362,58		
21	115,27	732,17	382,15	114,49	728,74	381,76	114,28	728,74	381,76		
22	086,94	727,10	399,51	086,39	723,73	399,51	086 39	723,97	399,54		
23	058,70	721,29	415,53	058,52	717,99	415,53	058,52	718,44	415,53		
24	030,56	714,73	429,78	030,56	711,62	429,78	030,56	712,30	429,78		
25	002,57	707,42	442,06	002,57	704,41	442,06	002,57	705,19	442,65		
26	28974,50	699,14	452,39	28974,50	696,33	452,39	28974,50	697,21			
27	946,03	689,94		946,03	687 15		946,68	688,28			
28	917,41	679,65		917,41	676,97		918,41	678,08			
29	888,45	668,02		888,45	665,43		889,56				
30	859,06			859,06			860,32				
31	überdeckt			überdeckt			830,23				
32	798,06			798,06			799,47				
33	766,22			766,22			767,51				
34	732,36			733,09			734,52				
35	698,41			698,41			699,92				
36							664,55				

Tabelle 2. Tabelle der Bandenlinien. 1—1.

K	P_3	Q_3	R_3	P_2	Q_2	R_2	P_1	Q_1	R_1
1									
2			29777,38		29675,16	29767,45			
3			805,07		672,23	796,19	29560,93		29784,01
4	29559,05		832,61	29548,36	669,45	825,06	531,52		814,78
5	523,44	29676,97	860,44	514,90	666,98	853,85	501,88		845,46
6	489,96	673,68	888,10	481,88	664,83	882,37	471,67		875,38
7	456,15	670,40	915,22	449,53	662,30	910,43	441,23		904,53
8	422,78	666,98	942,15	417,34	659,61	937,74	410,35		932,69
9	389,88	663,43	968,48	385,05	656,57	964,62	379,28		960,39
10	357,25	659,61	994,25	352,95	653,1	990,77	347,85		987,02
11	324,70	655,00	30018,96	320,98	649,4	30016,10	316,71	29646,94	30013,08
12	292,24	651,08	042,99	288,93	645,3	040,33	285,64	643,34	037,58
13	260,06	645,65	066,02	257,02	640,62	063,64	254,02	639,13	061,34
14	227,64	640,62	087,91	225,21	635,59	085,87	222,66	634,28	083,98
15	195,71	634,28	108,60	193,40	629,84	106,82	191,27	628,73	105,20
16	163,60	627,77	128,20	161,58	623,39	126,57	159,84	622,48	125,26
17	131,45	620,35	146,20	129,87	616,07	144,85	128,23	615,65	143,84
18	099,36	612,21	162,91	097,88	608,08	161,68	096,53	608,08	160,85
19	067,02	603,19	177,79	065,84	599,40	176,77	064,90	599,40	176,30
20	034,52	593,27	190,95	033,40	589,71	190,11	033,40	589,71	190,11
21	überdeckt	582,28	202,31	001,05	578,92	201,60	001,05	578,92	201,60
22	28968,83	570,15	211,14	28967,89	567,06	211,14	28967,89	567,06	211,14
23	935,42	556,77	218,55	934,70	553,62	218,55	934,70	554,00	218,55
24	901,21	541,78	223,76	901,21	538,96	223,76	901,21	539,43	223,76
25	867,00	525,88	225,43	867,00	522,61	225,43	867,00	523,44	225,43
26	831,73	508,82	220,12	831,73		220,12	831,73	507,06	220,60
27	795,66	490,1	213,42	795,66		213,42	795,66		214,27
28	758,28	471,71	202,35	758,28		202,35	759,01		203,14
29	719,54	451,97	187,06	719,54		187,06	720,37		188,23
30	679,49			679,49			680,27		

werden muß, ist schon von Mulliken angegeben worden, und dies bedeutet, daß alle Niveaus mit geradem K negativ sind. Mit F_1 sind solche Niveaus bezeichnet, wo $J = K + 1$ ist; mit F_2 solche mit $J = K$ und mit F_3 solche mit $J = K - 1$. Die Numerierung der einzelnen Linien ist nach K im Endzustand durchgeführt worden.

Der angeregte Zustand. Mulliken hat, von van Vlecks Arbeiten ausgehend, eine allgemeine Termformel für Fall b) angegeben, aber da nicht alle Funktionen, die darin eingehen, für $^3\Pi$ bekannt sind, und da noch dazu die Funktion, die sich auf die Λ-Aufspaltung bezieht, in diesem Falle nicht in gutem Einklang mit der Theorie ist, so wird hier nur eine Formel

$$F(K) = B_v K(K+1) + D_v K^2 (K+1)^2 + F_v K^3 (K+1)^3$$

benutzt, die ein Bild des Termverlaufs ohne Rücksicht auf Λ- und Spinaufspaltung gibt. Bei der Berechnung der Konstanten wurden nur Werte von $^3\Pi_1$ benutzt und ein Mittelwert zwischen $\Delta_1 F_a$ und $\Delta_1 F_b$ ist folgenderweise gebildet worden[1]):

$$\frac{Q(K) - P(K) + R(K-1) - Q(K-1)}{2} = \Delta_1 F(K)$$

$$= F(K) - F(K-1) = 2B_v K + 4D_v K^3 + F_v K^3 (6K^2 + 2).$$

$\Delta_1 F(K)$ wird aus experimentellen Daten berechnet und mit Hilfe davon werden B_v und D_v graphisch dadurch bestimmt, daß man $\Delta_1 F(K)/K$ als Funktion von K^2 aufzeichnet. B_e und α in der Gleichung $B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$ werden ebenfalls berechnet, und aus Kratzers Relation erhält man ω_e. Sämtliche Konstanten sind in Tabelle 3 zusammengestellt worden.

Der Normalzustand. Wir verwenden dieselbe Termdarstellung wie bei $^3\Pi$. Auch hier erhält man die richtigsten Konstantenwerte dadurch, daß man F_2 benutzt, aber da wir hier keine Λ-Aufspaltung haben, für die ein Mittelwert gebildet werden muß, gehen wir jetzt von den Differenzen

$$R_2(K-1) - P_2(K+1) = \Delta_2 F_2 = F_2(K+1) - F_2(K-1)$$
$$= 4B_v(K + \tfrac{1}{2}) + 8D_v(K + \tfrac{1}{2})^3 + 12F_v(K + \tfrac{1}{2})^5$$

aus, und berechnen graphisch die Konstanten.

Die Spinaufspaltung. Daß eine deutliche Spinaufspaltung in den $^3\Sigma$-Niveaus vorhanden ist, geht aus Tabelle 4 hervor, wo man sieht, daß $\Delta_2 F_3''(K) > \Delta_2 F_2''(K) > \Delta_2 F_1''(K)$ ist. Den Gang dieser Spinaufspaltung kann man jedoch nicht erhalten, wenn man ausschließlich mit den Haupt-

[1]) Diese Annahme ist natürlich gewissermaßen willkürlich, aber sie dürfte jedoch die geeignetste sein, bis eine ausführlichere Theorie für die Λ-Aufspaltung n $^3\Pi$ ausgearbeitet wird.

Tabelle 3.

Elektronenzustand	v	B	D	F	B_e	α	ω_e	r_e
$^3\Pi$	0	16,29	$-1{,}72 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	16,65	0,72	~ 3300	$1{,}04 \cdot 10^{-8}$
	1	15,57	$-1{,}77 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$				
$^3\Sigma$	0	16,33	$-1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-8}$	16,65	0,64	~ 3300	
	1	15,69	$-1{,}65 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-8}$				

zweigen rechnet. Wir können aber ${}^RQ_{21}(K) - R_2(K)$ und ${}^PQ_{23}(K) - P_2(K)$ bilden und erhalten dann $F_2 - F_1$ bzw. $F_2 - F_3$. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, vergrößert sich $F_2 - F_1$ und verkleinert sich $F_2 - F_3$ mit steigendem K. Man kann keine genaueren Werte erwarten, wenn man berücksichtigt, daß es sich hier um sehr schwache Linien handelt, die dicht bei sehr starken liegen, da ja hier, wie oben erwähnt, die Dispersion ziemlich klein war.

Tabelle 4.

K	$R_3(K-1)$ $-P_3(K+1)$	$R_2(K-1)$ $-P_2(K+1)$	$R_1(K-1)$ $-P_1(K+1)$	K	$R_3(K-1)$ $-P_3(K+1)$	$R_2(K-1)$ $-P_2(K+1)$	$R_1(K-1)$ $-P_1(K+1)$
3		229,03		16	1019,15	1019,08	1018,89
4	293,18	292,90	292,72	17	1073,21	1073,26	1073,10
5	357,37	357,13	357,15	18	1126,15	1126,09	1125,98
6	421,18	421,10	420,86	19	1177,58	1177,59	1177,52
7	484,54	484,47	484,35	20	1227,72	1227,66	1227,51
8	547,37	547,25	547,08	21	1276,38	1276,19	1276,19
9	609,51	609,37	609,26	22	1323,45	1323,24	1323,24
10	670,81	670,76	670,64	23	1368,95	1368,95	1368,95
11	731,38	731,19	731,10	24	1412,96	1412,96	1412,96
12	791,04	790,83	790,86	25	1455,28	1455,28	1455,28
13	849,61	849,55	849,46	26	1496,03	1496,03	1496,03
14	907,24	907,11	907,08	27	1534,98	1534,98	1334,98
15	963,70	963,69	963,60				

Aus der Tabelle geht hervor, daß $F_2 - F_1 = F_2 - F_3$ bei $K = 7$ oder 8, d. h. wir können annehmen, daß $F_1 = F_3$ bei $K = 7\frac{1}{2}$ sei. Wir können dann jeden zweiten Termwert für F_3, F_2 und F_1 erhalten, wenn wir $F_3(3) = 0$, $F_2(3) = 0$ und $F_1(3) = 0$ setzen (siehe Tabelle 6). Wir bilden dann die Differenzen $F_3(K) - F_2(K)$ und $F_2(K) - F_1(K)$ und zeichnen ein Diagramm der Veränderung dieser Differenzen mit K. In diesem Diagramm haben wir dann F_2 in der Abszissenachse, über dieser F_3 und unter der Abszisse F_1. Schließlich verschieben wir die Kurven für F_1 und F_3 parallel mit sich selbst, so daß für $K = 7$ $F_1 = F_3 = -1{,}18$. Man sieht dabei, daß die Differenzen in Tabelle 5, die mit Hilfe der Satelliten erhalten sind, sich in die Kurve gut hineinfügen lassen, daß ferner diese das all-

gemeine Aussehen hat, das die Kramerssche Theorie fordert, und daß sie schließlich in Übereinstimmung mit den entsprechenden Kurven für O_2 und PH ist. Es soll jedoch hervorgehoben werden, daß eine gewisse Unsicherheit über die Lage des Schnittpunktes der F_1- und F_3-Kurven bestehen kann, dadurch bedingt, daß die wenigen Linien der Satelliten richtig analysiert sind; aber ein Fehler dieser Art bewirkt höchstens eine Parallelverschiebung der Kurven und verändert ihr allgemeines Aussehen nicht.

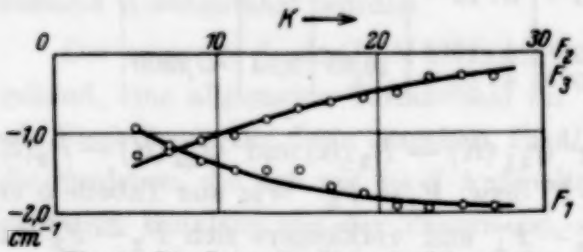


Fig. 2. Die Spinaufspaltung in $^3\Sigma$; $v = 0$

Die Λ-Aufspaltung. Das Material, das über die Λ-Aufspaltung in $^3\Pi$-Zuständen gesammelt worden ist, ist ziemlich unbedeutend und stimmt schlecht mit den Theorien auf diesem Gebiet. Zu erwarten wäre, daß für den Fall a) die Aufspaltung in $^3\Pi_0$ groß und unabhängig von J, für $^3\Pi_1$ kleiner und proportional $J(J+1)$ und für $^3\Pi_2$ unmeßbar klein ist. Für Fall b) sollte man eine Aufspaltung proportional $K(K+1)$ und gleich für $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ und $^3\Pi_2$ erwarten, da ja hier S schwach an Λ gekoppelt ist.

Tabelle 5. $^RQ_{21}(K) - R_2(K)$. $^PQ_{23}(K) - P_2(K)$.

K	$F_2 - F_1$	$F_2 - F_3$	K	$F_2 - F_1$	$F_2 - F_3$
7	1,13	1,13	10	1,19	1,03
8	1,23	1,22	11	1,35	1,27
9	1,21	1,01	12		1,00

Tabelle 6. Die ungeraden Termwerte für $^3\Sigma$, wenn $F(K=3) = 0$ gesetzt wird.

K	F_3	F_2	F_1	$F_3 - F_2$	$F_2 - F_1$
3	0	0	0		
5	293,18	292,90	292,72	0,28	0,18
7	714,36	714,00	713,58	0,36	0,42
9	1261,73	1261,25	1260,66	0,48	0,59
11	1932,54	1932,01	1931,30	0,53	0,71
13	2723,58	2722,84	2722,16	0,74	0,68
15	3630,82	3629,95	3629,24	0,87	0,71
17	4649,97	4649,03	4648,13	0,94	0,90
19	5776,12	5775,12	5774,11	1,00	1,01
21	7003,84	7002,78	7001,62	1,06	1,16
23	8327,29	8326,02	8324,86	1,27	1,16
25	9740,25	9738,98	9737,82	1,27	1,16
27	11236,28	11235,01	11233,85	1,27	1,16

Beispiele der Λ-Aufspaltung für den Fall a) werden von der ersten positiven Stickstoffgruppe[1]) und von PH[2]) geliefert, aber beide Beispiele folgen nicht dem oben angegebenen Schema. Für N_2 gilt immerhin, daß die Größenordnung der Aufspaltung die erwartete ist; am größten für $^3\Pi_0$,

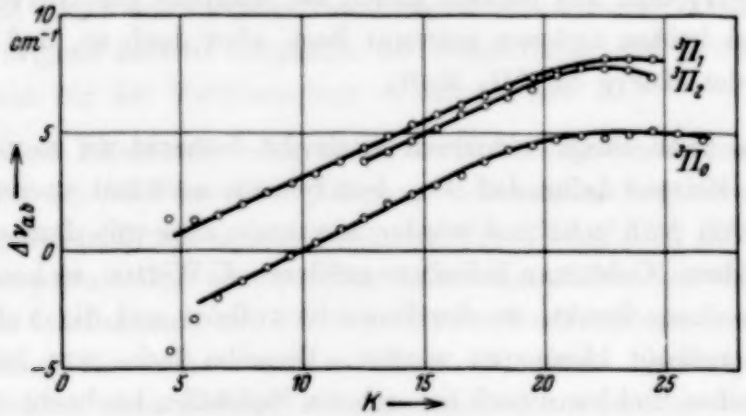


Fig. 3. Die Λ-Aufspaltung in $^3\Pi$; $v = 0$.

kleiner für $^3\Pi_1$ und am kleinsten für $^3\Pi_2$. Für PH gilt auch das nicht. $^3\Pi_0$ hat da die kleinste Aufspaltung und die beiden übrigen Niveaus eine wenig größere und unter sich ungefähr gleiche. NH ist jedoch für das Studium dieser Aufspaltung mehr geeignet, da sie hier bedeutend größer ist als bei den

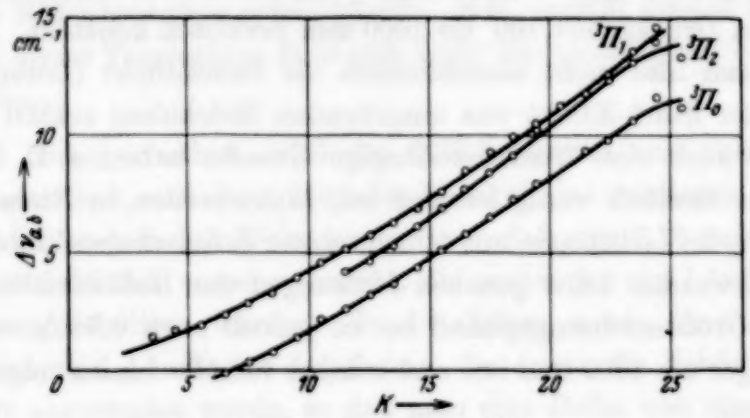


Fig. 4. Die Λ-Aufspaltung in $^3\Pi$; $v = 1$.

anderen beiden Molekülen. Sie ist für $^3\Pi_1$ am größten, kleiner für $^3\Pi_2$ und am kleinsten für $^3\Pi_0$, aber die Differenz ist, wie die Theorie verlangt, nicht besonders groß. Man könnte also sagen, daß NH besser als die früher genannten Moleküle mit der Theorie stimmt. Aber um die Proportionalität mit $K(K+1)$ ist es schlechter bestellt. Es ist einleuchtend, daß die Kurve

[1]) S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932. — [2]) Loc. cit.

einer Funktion von dem Aussehen $\Delta\nu_{ab} = c_1 + c_2K + c_3K^2 + \cdots$ folgt, aber da man nicht weiß, was diese Konstanten bedeuten, hat es ja keinen Zweck, ihre Werte zu berechnen. Die Kurven für $v = 0$ und $v = 1$ zeigen einen ganz gleichartigen Verlauf, und man merkt sogleich, daß die Aufspaltung für $^3\Pi_1$ und $^3\Pi_2$ beinahe gleich ist, während die Kurve für $^3\Pi_0$ mehr von den beiden anderen getrennt liegt, aber doch so, daß sie ganz parallel mit der Kurve für $^3\Pi_1$ läuft.

Noch ein paar Dinge verdienen vielleicht bemerkt zu werden. Wir haben hier ein Beispiel dafür, daß $\Delta\nu_{ab}$ dem Betrage nach mit wachsendem K abnimmt, durch Null geht und wieder zunimmt, aber mit dem entgegengesetzten Zeichen. Geht man jedoch zu größeren K-Werten, so kommt man schließlich an einen Punkt, wo der Zuwachs aufhört und die Aufspaltung sogar wieder anfängt kleiner zu werden. Dieselbe Sache war bei BaH[1]) für $^3\Pi_{1/2}$ zu sehen und kann auch bei anderen Molekülen beobachtet werden.

Der Verbreiterungseffekt. Wie früher erwähnt worden ist, wurden die Aufnahmen bei ziemlich hohem Druck gemacht, damit die N_2-Banden verschwinden sollten, aber dies hatte zur Folge, daß die Linien immer breiter wurden, je höher der Druck war, was ja besonders wegen der großen Dispersion, die verwendet wurde, hervortrat. Dieser Verbreiterungseffekt verschwindet jedoch nicht vollständig, wenn der Druck vermindert wird, sondern ist im Druckgebiet 100 bis 1000 mm praktisch konstant. Die Verbreiterung kann also nicht ausschließlich als Druckeffekt (Lorentz-Stoßdämpfung oder Stark-Effekt von umgebenden Molekülen) erklärt werden, sondern muß auch eine druckunabhängige Ursache haben, z. B. Dopplereffekt. Da es ziemlich wenig lohnend ist, Linienbreiten in Emission und ganz besonders im Lichtbogen mit seinen schwer definierbaren Verhältnissen zu studieren, wurden keine genauen Messungen der Halbwertsbreite vorgenommen. Größenordnungsgemäß ist sie jedoch etwa 0,04 Å, wenn der Druck niedriger als 1000 mm ist, und scheint für alle Linien ungefähr die gleiche zu sein.

Für den Dopplereffekt gilt die Formel

$$\delta_d^\lambda = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\lambda}{c}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}},$$

und wenn man die Temperatur ganz grob zu 4000° setzt, bekommt man einen Dopplereffekt von ungefähr 0,02 Å. Man kann also die druckunabhängige

[1]) G. Funke, ZS. f. Phys. **84**, 610, 1933.

Linienverbreiterung wenigstens zum größten Teil als vom Dopplereffekt herrührend ansehen. Eine Lichtquelle wie diese ist also eigentlich nicht dazu geeignet, die größtmögliche Auflösung dichter Linienanhäufungen zu bekommen, wenigstens nicht für so leichte Moleküle, da ja hier die Lichtquelle selbst und nicht das optische Instrument eine Grenze für die Auflösung setzt. Übrigens besteht immerhin die Möglichkeit, daß der Dopplereffekt nicht allein für die Verbreiterung verantwortlich ist.

Um diese Effekte ein wenig besser studieren zu können, wurden Versuche angestellt, um NH in Absorption zu bekommen, wo alle Bedingungen von Temperatur, Druck usw. besser feststellbar sind. $^3\Sigma$ ist ja Grundzustand, und Absorption sollte also möglich sein. Die ersten Versuche wurden in einem mit Gasflammen auf 750° erhitzten und mit strömendem Ammoniakgas gefüllten Eisenrohr von 1 m Länge mit einem Quarzspektrographen gemacht, aber ohne Erfolg. Gleich resultatlos waren auch Experimente mit einem Vakuumofen[1]) bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bis auf 1750°. Man kann ja zwar nicht durch Erhöhung der Temperatur N_2 und H_2 spalten und NH bilden, da ja die Dissoziationswärme für N_2 zu groß ist, als daß sie in einem Ofen zugänglich wäre, und außerdem größer als für NH ist, aber man könnte sich denken, daß, wenn NH_3 zerfällt, ein Zwischenprodukt $NH + H_2$ oder $NH + H + H$ gebildet wird und daß dies NH-Absorption geben könnte. NH_3 zerfällt schnell bei 900°, aber auch bei dieser Temperatur zeigt sich nicht die Anwesenheit von NH durch Absorption.

Wie früher erwähnt, wird das NH-Spektrum von einer Leuchtgasflamme emittiert, und darin muß das Molekül also existieren. Ein Versuch wurde jetzt auch in der Weise angeordnet, daß eine 1,75 m lange Messingröhre mit Schlitzen versehen wurde, die senkrecht zur Längsrichtung der Röhre ausgeschnitten wurden. In die Röhre wurde eine Mischung von Ammoniak und Leuchtgas eingelassen, die durch die Schlitze ausströmte und dort angezündet wurde, so daß man eine Reihe von ebenen Flammen erhielt. Durch diese wurde ein paralleles Lichtbündel von einer Wolframbandenlampe nach einem Quarzspektrographen gesandt. Man erhielt dabei eine einzige sehr diffuse Absorptionslinie bei λ 3360,14. Bei λ 3360,10 liegt die Kante von Q_1, und es steht außer allem Zweifel, daß wir diese Kante vor uns haben. Da ja die Temperatur in einem solchen Falle niedrig ist,

[1]) Der Verfasser ist Lic. Grundström zu vielem Dank verpflichtet wegen seiner freundlichen Hilfe mit dem Ofen, der von ihm in ZS. f. Phys. **95**, 574, 1935 beschrieben worden ist.

kann man nur Absorption von den niedrigsten Energieniveaus erwarten. Von dem Niveau $K = 0$ gehen $R_1(0)$ und $R_2(0)$ aus, aber diese Linien kommen nicht zum Vorschein. Die Q-Linien müssen ja doch die größte Intensität haben, und da außerdem eine Menge von ihnen auf einen Punkt fällt, ist es nicht so merkwürdig, daß die Q-Kante zuerst erscheint. Durch diesen Versuch ist es also bestätigt, daß $^3\Sigma$ der Grundzustand ist, aber man hätte doch mehr Linien erwarten sollen, da, wie gezeigt worden ist, das Molekül beim NH_3-Zerfall gebildet werden muß und auch absorbieren muß.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. E. Hulthén, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, für sein förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank sagen. Prof. G. Herzberg in Darmstadt danke ich für interessante Diskussionen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Juli 1935.

Autorenregister.

Benecke, Theodor. Über die Neukonstruktion einer Wilsonschen Nebelkammer und ihre Anwendung zur Bestimmung der Ausbeuten von Positronen und Elektronen bei der Transformation von γ-Strahlung in Materie. S. 571.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Bez-Bardili, W. Über ein Ultraschall-Totalreflektometer zur Messung von Schallgeschwindigkeiten sowie der elastischen Konstanten fester Körper. S. 761.

Boros, J. und Gyulai, Z. Elektrische Ausmessung der Erholung verfestigter Steinsalzkristalle. S. 355.

Bothe, W. Die β-Strahlung des Poloniums. S. 607.

Braunbek, Werner. Über den Stoß sehr rascher, schwerer Teilchen. S. 600.

Budó, A. Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die $B^3\Pi$-, $C^3\Pi$-Terme des N_2-Moleküls. S. 219.

Castelliz, H. Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften. S. 677.

Chatterjee, L. M. Über das anomale Verhalten eines Vibrationsgalvanometers. S. 720.

Dehlinger, U. Kristallstrukturen und Elektronenkonfiguration der Übergangs- und einwertigen Metalle. S. 620.

Epstein, Z. A. Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. III. Über den Ursprung und den Gültigkeitsbereich des aufgestellten Kriteriums des Supraleitvermögens. S. 386.

Euringer, Gustav. Über den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe erhitzter Drähte im Vakuum. S. 37.

Fahlenbrach, Hermann. Beiträge zur künstlichen Radioaktivität (Curie-Joliot-Prozesse). II. S. 503.

Fesser, Hans s. Matossi, Frank.

Finkelnburg, W. Über die Spektren von van der Waals-Molekülen. S. 699.

— Über die Deutung der Spektren des Cadmium-van der Waals-Moleküls Cd_2. S. 714.

Flemberg, Harald K:son. Das K-Spektrum von Silicium und einigen seiner Verbindungen. I. S. 167.

Flügge, S. Zum Aufbau der leichten Atomkerne. S. 459.

Funke, Gösta W. Die NH-Banden bei λ 3360. S. 787.

Gerö, L. Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden. S. 669.

— s. Schmid, R.

Görlich, P. Über die Charakteristik von Hochvakuumphotozellen mit Sekundärstrahlung. S. 588.

Gordadse, G. S. Über das Dreizentrenproblem. I. S. 542.

Grossmann, E. und Hiedemann, E. Berichtigung zu der Arbeit: Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen. S. 150.

Gruetzmacher, Johannes. Piezoelektrischer Kristall mit Ultraschallkonvergenz. S. 342.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Dielektrische Verluste in elektrolytischen Sperrschichten bei extremen Feldstärken bis 10^7 Volt/cm. S. 686.

Gyulai, Z. Die elektrische Leitfähigkeit verformter Na Cl-Kristalle und ihre kristalline Struktur. S. 210.

— und Tomka, P. Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in Na Cl-Kristallen. S. 350.

Gyulai s. Boros, J.
Haiduk, H. s. Suhrmann, R.
Haspas, Kurt. Das Funkenspektrum des Cers. S. 410.
Heisenberg, W. Die Struktur der leichten Atomkerne. S. 473.
Hellmann, H. Bemerkung zur Polarisierung von Elektronenwellen durch Streuung. S. 247.
Hettner, G., Pohlman, R. und Schumacher, H. J. Das Ultrarotspektrum und die Struktur des F_2O. S. 203.
Hiedemann, E. Eine neue Präzisionsmethode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von isotropen durchsichtigen Festkörpern. S. 273.
— s. Grossmann, E.
— und Hoesch, K. H. Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. II. Optische Untersuchungen an einem Glasblock. S. 268.
Hlučka, Franz. Die Reflexion einiger Metalle (Cu, Zn, Ni, Ag, Hochheimsche Legierung) im Spektralbereich von 300 bis 186 mμ. S. 230.
Hoesch, K. H. s. Hiedemann, E.
Hylleraas, Egil A. Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten. 1. Teil. Allgemeine Theorie. S. 643.
— Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten. 2. Teil. Anwendung auf die Moleküle CdH und N_2. S. 661.
Jabłoński, A. Zur Theorie der Polarisation der Photolumineszenz von Farbstofflösungen. S. 236.
Jacyna, Witold. Zur experimentellen Bestätigung der neuen Zustandsgleichungstheorie. S. 119.
Jaeckel, Rudolf. Über die Zertrümmerung des Neons durch Neutronen. S. 151.
Jordan, P. Zur Quantenelektrodynamik. II. Über die Theorie der Paarerzeugung. S. 163.
Kaya, S. und Sekiya, J. Pulverfiguren des magnetisierten Nickelkristalls. S. 53.
Kemmnitz, G., Knoll, M. u. Walcher, W. Untersuchung der Elektronenbündelung durch konkave Glühkathodenoberflächen mit dem Elektronenmikroskop. S. 612.
Kießling, Eberhard. Die Formen der Anodenglimmhaut in Wasserstoff. S. 365.
Kluge, W. Versuche zur Klärung der spektralen lichtelektrischen Mehrfachselektivität an verschiedenen Oberflächenschichten. S. 691.
Knoll, M. s. Kemmnitz, G.
Kreichgauer, D. und Mönch, F. Ungewöhnliche Formen der Ionenwanderung. S. 107.
Lanczos, Cornel. Ein neuer Aufbau der Weltgeometrie. S. 76.
Laue, M. v., London, F. und London, H. Zur Theorie der Supraleitung. S. 359.
Liempt, J. A. M. v. Die Berechnung der Auflockerungswärme der Metalle aus Rekristallisationsdaten. S. 534.
London, F. s. Laue, M. v.
—, H. s. Laue, M. v.
Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne.
Matossi, Frank. Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Rayleighsche Streustrahluug in Kristallen". S. 698.
— und Fesser, Hans. Über das Reflexionsvermögen von wässerigen Lösungen im Ultrarot. S. 12.
Maurer, W. Lichtanregung in He durch He-Atomstoß bei 0 bis 6000 Volt. S. 489.
Mecke, R. und Vierling, O. Absorptionsuntersuchungen einfacher, substituierter Kohlenwasserstoffe im nahen Ultraroten. I. Der Einfluß des Aggregatzustandes (Gas-Flüssigkeitsvergleich). S. 559.
Mitra, S. M. Untersuchungen über die Polarisation von Streustrahlung. Teil I. Rayleigh-Strahlung. S. 29.
— Über die longitudinale Lichtstreuung in Flüssigkeiten. S. 34.
Mönch, F. s. Kreichgauer, D.
Müller, Horst Guido. Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. I. Einkornrekristallisation an verformten Einkristallen. S. 279.
— Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. II. Untersuchungen an Rekristallisations-Einkristallen. S. 307.

Müller, Horst Guido. Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. III. Versuche an Steinsalz-Preßkörpern. S. 321.

Murakawa, K. Funkenspektrum des Chlors (Cl II). S. 117.

Narkiewicz, W. Czapska. Über die Polarisation der Raman-Strahlung in p-, m- und o-Xylol. S. 177.

Pohlman, R. s. Hettner, G.

Ramsauer, Carl. Mitteilung. S. 278.

Rave, W. Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Stark-Effekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs". S. 276.

Rößler, Fritz. Austausch von Schwingungs- und Translationsenergie zwischen angeregten Jodmolekülen und Edelgasen. S. 251.

Schmid R. und Gerö, L. Zur Struktur der 5 B-Banden des CO-Spektrums. S. 198.

— — Prädissoziation am $C^1\Sigma$-Zustand des CO. S. 546.

Schmidt, Th. s. Schüler, H.

Schnitger, Herbert. Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Spritzentladung. S. 551.

Schüler, H. und Schmidt, Th. Über eine mit flüssiger Luft gekühlte Glimmentladungsröhre. S. 485.

Schumacher, H. J. s. Hettner, G.

Schwegler, A. Sekundäreffekte der kosmischen Primärstrahlung. S. 62.

Sekiya, J. s. Kaya, S.

Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. V. S. 1.

Sitte, Kurt. Zur Systematik der Isotope. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von J. Mattauch. S. 512.

— Über die Radioaktivität von Kalium und Rubidium. S. 593.

Stabenow, G. Eine magnetische Elektronenlinse ohne Bilddrehung. S. 634.

Suhrmann, R. und Haiduk, H. Beugungsversuche mit langsamen Elektronen an Bleiglanz, Pyrit und Grauspießglanz, über die Änderung der Kristallflächen von Halbleitern durch Elektronenbeschießung und über den Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Beugungskurven. S. 726.

— — Ermittlung des inneren Potentials von Bleiglanz, Pyrit, Grauspießglanz und Wismut aus Beugungskurven mit langsamen Elektronen. S. 741.

Tartakowsky, P. Einige Bemerkungen zum Energieniveauschema der Elektronen in Kristallen. S. 191.

Tomka, P. s. Gyulai, Z.

Veletzkaia, O. Viskositätsbanden in magnetischen Spektren. S. 173.

Vierling, O. s. Mecke, R.

Walcher, W. s. Kemmnitz, G.

Weizsäcker, C. F. v. Zur Theorie der Kernmassen. S. 431.

Wertheimer, E. Über den Zusammenhang zwischen den Gasgesetzen, dem Wienschen Verschiebungsgesetz und dem Strahlungsgesetz des gasförmigen Zustandes. S. 137.

Wessel, W. Diracsche Spintheorie und nichtlineare Feldgleichungen. S. 520.

Worobjew, A. Über den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrische Festigkeit von Steinsalz. S. 148.

Zacharowa, M. I. Untersuchung der Zerfallskinetik fester Lösungen von Silicium in Aluminium. S. 754.

Zeiller, O. Das Durchdringungsvermögen der kosmischen Sekundärstrahlen. S. 121.

Zipprich, Bruno. Über eine Doppelionisationskammer zum Nachweis von Korpuskularteilchen. S. 328.

— Versuche über die Zertrümmerung von Beryllium mit schnellen Protonen. S. 337.